Chem.
39 ib

Bolley

<36629167640011 S

<36629167640011

Bayer. Staatsbibliothek

Handbuch

der

technisch-chemischen Untersuchungen.

Eine Anleitung

zur

Prüfung und Werthbestimmung

der im gesammten Gewerbswesen oder der Hauswirthschaft vorkommenden und zur chemischen Untersuchung geeigneten Natur- und Kunsterzeugnisse.

Von

Dr. Pompejus Al. Bolley,

Professor der technischen Chemie und Vorstand des technischen Laboratoriums am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich.

Zweite, umgearbeitete Auflage.

Mit 71 Holzschnitten.

Leipzig,

A. Förstner'sche Buchhandlung.

(Arthur Felix)

1861.

Bayerische Staatsbibliothek München

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Bayerische
Staatsbibliothek
München

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die erste im Jahre 1853 erschienene Ausgabe des „Handbuchs der technisch-chemischen Untersuchungen" hatte sich einer Aufnahme zu erfreuen wie sie für ein derartiges Buch nur gewünscht werden kann. Die Auflage war schon im ersten Jahre ihres Erscheinens beinahe vergriffen; es erschien eine englische annotirte Uebersetzung des Buches von Dr. *B. H. Paul* *); und war mir eine Anfrage um die Erlaubniss einer amerikanisch-englischen Uebersetzung zugekommen, von welcher, wegen der schon in Angriff genommenen Londoner Ausgabe abgerathen werden musste. Eine schon begonnene französische Uebersetzung konnte wegen plötzlich veränderter Stellung und Wohnortswechsel des Bearbeiters nicht beendigt und veröffentlicht werden. Alles das dient mir zum Beweise, dass das Buch seinen Weg in den Kreis fand, für welchen es bestimmt war, und dass es von Praktikern und Chemikern, die mit technologischen Fragen mehr in Berührung kommen, brauchbar befunden wurde.

*) Manual of Technical Analysis: a Guide for the Testing and Valuation of the various natural and artificial substances employed in the arts and in domestic economy founded upon the Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen of Dr. *P. A. Bolley* by *Benjamin H. Paul, Ph.* Dr. *F. C. S.* London, *Henry G. Bohn.*

Bei der Umarbeitung desselben habe ich desshalb im Ganzen einen ähnlichen Leserkreis und das nehmliche Ziel im Auge behalten, wie für die erste Ausgabe. In der Zeit, die zwischen dem Erscheinen der ersten und zweiten Auflage liegt, habe ich sorgsam Alles gesammelt und gesichtet, was die chemische Literatur für meine Zwecke lieferte, und ich kann versichern, dass Dessen sehr Viel ist.

Auch jetzt wieder muss ich daran erinnern, dass von streng wissenschaftlicher Darstellung, namentlich mit Rücksicht auf den Stoff abgesehen werden musste, und dass auch pädagogischer Zuschnitt fern gehalten wurde, weil das Buch nicht ein eigentliches Unterrichtsmittel, nicht ein Lehrbuch der chemischen Analyse sein soll.

Die Ueberlegung, wem vorzugsweise das Buch dienen soll, war auch bei der Wahl der Untersuchungsmethoden maassgebend; über die Hülfsmittel des Privatlaboratoriums des gebildeten Technikers, über die Kenntnisse die durchschnittlich auf einer bessern technischen Lehranstalt erworben werden, sollte nicht hinausgegangen werden; dagegen durfte kein, wenn auch noch so empirischer, jeder wissenschaftlichen Begründbarkeit entbehrender Kunstgriff verschmäht werden, der nach zuverlässigen Mittheilungen oder eigner Erfahrung etwas Charakteristisches bietet. Ja es liegt in der Natur der Sache, und ich denke darum nicht es entschuldigen zu müssen, dass zuweilen selbst solche Prüfungsmittel aufgenommen sind, die viel Unsichres an sich tragen. Der Vorwurf ist mir nicht unbekannt, — ich halte ihn aber für völlig leer — dass mit dem Propagiren solcher Aushülfsmittel der Wissenschaft Eintrag geschehe. Diese lässt sich im Aufsuchen rationellerer oder präciserer gewiss nicht irre machen, während alle Chemiker, die es nicht abweisen können, sich mit Untersuchung von Handelswaaren oder Gewerbsproducten zu befassen, jeden auch nur vorläufigen Anhaltspunkt in sehr vielen Fällen willkommen heissen müssen.

Dass den Titrirmethoden, die vornehmlich durch *F. Mohr*'s unermüdliches Streben jetzt einen ganz andern Rang in der

chemischen Analyse einnehmen als noch vor wenig Jahren, in einer für Techniker bestimmten Anleitung, nach Gebühr Platz eingeräumt ist erwartet jeder, der nur einige Bekanntschaft mit dem Gegenstande hat. Sie sind überall wo sie mir erhebliche Vortheile vor der Gewichtsanalyse zu bieten schienen in den Vordergrund gestellt.

Es sind aber neben ihnen, zum Unterschiede von der ersten Auflage, um weitergehenden Bedürfnissen zu genügen auch die Scheidungs- und Bestimmungsmethoden durch Gewichtsanalyse in ausgedehnterem Maasse berücksichtigt. Unter diesen wurden überall diejenigen ausgesucht, welche, bei genügender Schärfe der Resultate, als fördernd und minder schwierig anerkannt sind.

Das Studium der Chemie, namentlich nach technischer Richtung hat, wie die Frequenz der polytechnischen Lehranstalten beweist, seit den letzten 6 Jahren merklich zugenommen, und allmälig treten wissenschaftlich disciplinirte Kräfte auch in kleinere chemische Gewerbe ein, welche bis dahin von Leuten der Routine geleitet wurden. Diesem Thatbestand gegenüber konnte in einzelnen Parthien des Buches etwas höher gegriffen werden als in der früheren Ausgabe. Studirenden der technischen Chemie, die mit der qualitativen und quantitativen Analyse in methodischem Gange schon vertraut geworden sind, soll durch das Buch Gelegenheit gegeben werden, sich ein möglichst vollständiges Bild der Aufgaben und Mittel zu deren Lösung zu verschaffen, die in ihren zukünftigen Geschäftsstellungen an sie gelangen mögen. Auch um ihretwillen hielt ich die angedeutete Vervollständigung für nothwendig.

In der Anordnung des Stoffes wurden Veränderungen in sofern vorgenommen, als anstatt der 26 Kapitel der ersten Ausgabe sich in der vorliegenden 36 Kapitel finden, diess, theils in Folge des Bestrebens, Alles was nicht wirklich nahe verwandt ist auch in verschiedene Gruppen zu stellen, theils wegen Hereinziehens neuer Materien. Physikalische Untersuchungsmethoden wurden in etwas grösserer Ausdehnung zugezogen als in der früheren Ausgabe.

Droguistische Merkmale und Beschreibung naturhistorischer Eigenschaften sind um allzugrosse Ausdehnung zu vermeiden wie in der ersten Ausgabe weggelassen, und nur in solchen Fällen berücksichtigt, wo sie Aufschluss über Zusammensetzung, Verunreinigung etc. gewähren.

In der Ausstattung des Buches sind, Dank der Sorgfalt der Verlagshandlung, wesentliche Vorzüge vor der ersten Ausgabe unverkennbar.

Zürich, im Januar 1861.

P. A. Bolley.

Inhaltsverzeichniss.

Kapitel I. Die bei chemischen Untersuchungen vorzunehmenden Arbeiten und die dazu nothwendigen Geräthschaften. Untersuchungen auf trocknem Wege — Löthrohrversuche — Kapelle und Muffel — Untersuchungen auf nassem Wege — Auflösung — Reactionen — Quantitative Prüfungen — Destillation — Filtration — Abwägen — Gewichte — Maass- oder Volumanalysen — Herstellung der Probeflüssigkeiten — Büretten und Pipetten. S. 1—23.

Kapitel II. Von den Reagentien, ihrer Bereitung und Anwendung. Löthrohrreagentien — Reagentien für qualitative Analyse auf nassem Wege und für die quantitative Gewichtsanalyse — Normalflüssigkeiten und die übrigen nothwendigen Reagentien zur Titriranalyse. S. 23—43.

Kapitel III. Anleitung zur Nachweisung der mineralischen und wichtigsten organischen Bestandtheile, die in technisch gebrauchten Verbindungen vorkommen. Vorprüfung — Auflösung und Aufschliessung — Untersuchung auf die Metalloxyde — Auffindung der Säuren oder der sie vertretenden nicht-metallischen Stoffe. S. 43—64.

Kapitel IV. Prüfung des Brunnen- und Flusswassers, und Bestimmung darin gelöster Körper, vornehmlich solcher, von welchen die Härte des Wassers herrührt. Qualitative Prüfung — Mengebestimmung der fixen Bestandtheile — Härtebestimmung mittelst Seifelösung — Kalkbestimmung durch Titriranalyse. S. 64—72.

Kapitel V. Nachweisung und Bestimmung der technisch angewandten nicht-metallischen einfachen Stoffe und deren Prüfung auf Verunreinigungen und Verfälschungen. Schwefel — Jod — Brom — Phosphor — Chlor. S. 72—78.

Kapitel VI. Nachweisung und quantitative Bestimmung der technisch wichtigen Säuren, Prüfung derselben auf Verunreinigungen und Verfälschungen. Säuren des Schwefels — Säuren des Chlors — Säuren des Stickstoffs — Säuren des Arsens — Phosphorsäure — Kohlensäure — Kleesäure — Weinsäure — Citronensäure — Essigsäure und Essig — Gehaltsbestimmung der Säuren — Acidimetrie. S. 78—99.

Kapitel VII. Die Alkalien und ihre Verbindungen (Potasche, Aschen, Salpeter, Soda u. s. w.). A. Nachweisung der Alkalien, Prüfung auf ihre Reinheit — Kali und Kaliverbindungen, Verunreinigungen und Verfälschungen der Aschen — Potasche — des einfach-, des doppelt-kohlensauren Kalis — Aetzkalis — des chlorsauren Kalis — des Salpeters. Empirische Salpeterproben — chemische Prüfungsmethoden des Salpeters — Jodkalium — Cyankalium — kleesaures Kali — Weinstein und einfach-weinsaures Kali. — Natronverbindungen, Soda und einfach-kohlensaures Natron — doppelt-kohlensaures Natron — Aetznatron — Borax — phosphorsaures Natron — schwefelsaures Natron — unterschwefligsaures Natron — salpetersaures Natron — unterchlorigsaures Natron — Chlornatrium. — Ammoniumverbindungen, Aetzammoniak — kohlensaures Ammoniak — Chlorammonium. B. Bestimmung und Trennung der alkalischen Basen von einander und von andern Basen. Das Ammoniumoxyd — Kali und Natron. C. Gehaltsbestimmung alkalischer Lösungen. Alkalimetrie. S. 99—127.

Kapitel VIII. Die alkalischen Erden und ihre Verbindungen. A. Erkennungsmittel der alkalischen Erden und Prüfung auf die in ihren Verbindungen vorkommenden Verunreinigungen und Verfälschungen. Untersuchung der Mörtel, Kalke und Cemente. — Barytverbindungen — Strontianverbindungen — Kalkerde und ihre Verbindungen, Kalksteine, gebrannter Kalk, Cemente — Bittererde und ihre Verbindungen. B. Bestimmung und Trennung der alkalischen Erden von einander und von andern Basen. S. 127—143.

Kapitel IX. Eigentliche Erden und ihre Verbindungen. A. Erkennungsmittel der Thonerde, Prüfung auf die in ihren Verbindungen vorkommenden Verunreinigungen und Verfälschungen — schwefelsaure Alaunerde — Alaun — Alaunbeitze. B. Trennung und Bestimmung der Alaunerde. S. 143—147.

Kapitel X. Die Schwermetalle der Eisengruppe. A. Erkennungsmittel des Mangans, Eisens, Zinks, Kobalts, Nickels, Urans und Chroms, Prüfung derselben und ihrer Verbindungen auf Verunreinigungen und Verfälschungen. Manganverbindungen, Braunsteinprüfung, Titrirmethode, Gewichtsanalyse. — Eisen und seine Verbindun-

gen, Roheisen, Stabeisen, Stahl — Eisenvitriol, salpetersaures Eisenoxyd, essigsaures Eisenoxyd, Eisenchlorür und Chlorid, Blutlaugensalz, Berlinerblau — Kobaltverbindungen — Nickelverbindungen — Uranverbindungen — Chromverbindungen, Chromoxyd, Chromchlorid, schwefelsaures Chromoxyd, chromsaures Kali, chromsaures Bleioxyd, chromsaures Zinkoxyd — Zink und seine Verbindungen. B. Bestimmung und Trennung der Oxyde der Eisengruppe von einander und von andern Basen. S. 147—178.

Kapitel XI. Die Schwermetalle der Kupfersilbergruppe. A. Erkennungsmittel des Kupfers, Bleis, Wismuths, Cadmiums, Quecksilbers und Silbers, Prüfung derselben und ihrer Verbindungen auf Verunreinigungen und Verfälschungen. Das Kupfer und seine Verbindungen, Kupferoxyd, Kupferoxydhydrat, Kupfervitriol, kohlensaures Kupferoxyd, arsenigsaures Kupferoxyd, essigsaures Kupferoxyd, galvanische Verkupferungsflüssigkeiten — Blei und seine Verbindungen, Bleioxyd, Mennige, Bleiweiss, schwefelsaures Bleioxyd, Bleioxyd-Chlorblei, Bleizucker und Bleiessig — Wismuth und seine Verbindungen, Wismuthoxyd, Perlweiss — Cadmiumverbindungen — Quecksilber und seine Verbindungen, metallisches Quecksilber, Zinnober, Chlorquecksilber, Jodquecksilber, salpetersaures Quecksilberoxydul und Oxyd, knallsaures Quecksilberoxyd — Silber und seine Verbindungen, metallisches Silber, Schwefelsilber, salpetersaures Silberoxyd, Versilberungsflüssigkeiten. B. Bestimmung und Trennung der Oxyde der Silberkupfergruppe von einander und von andern Basen. S. 178—206.

Kapitel XII. Die Schwermetalle der Goldzinngruppe. A. Erkennungsmittel des Zinns, Antimons, Arsens, Golds und Platins. Prüfung derselben und ihrer Verbindungen auf Verunreinigungen und Verfälschungen. Zinn und seine Verbindungen, metallisches Zinn, Zinnsäure, schwefelsaures Zinnoxydul und Oxyd, Zinnchlorür, Zinnchlorid, Pinksalz, zinnsaures Natron — Antimon, gediegnes, Schwefelantimon, Spiessglanzbutter, antimonsaures Bleioxyd — Arsenverbindungen, doppelt-arsensaures Kali, Operment, Realgar — Gold und seine Verbindungen, metallisches Gold, Goldchlorid, Goldpurpur, Vergoldungsflüssigkeiten, empirische Unterscheidungsmittel ächten Goldes — Platinverbindungen, Platinchlorid. B. Bestimmung und Trennung der Oxyde der Goldzinngruppe von einander und von andern Basen. S. 206—222.

Kapitel XIII. Wolfram, Erkennung und Bestimmung. S. 222.

Kapitel XIV. Die bekannten technisch gebrauchten Metalllegirungen, zur Orientirung und Nachhülfe bei Analysen von Metallgemischen. Kupfer und Zinn — Kupfer und Zink — Kupfer und Silber — Kupfer und Gold — Kupfer und Queck-

silber — Kupfer, Zinn, Zink — Kupfer, Zink, Blei — Kupfer, Zink, Silber — Kupfer, Nickel, Silber — Kupfer, Silber, Gold — Kupfer, Zinn, Antimon — Kupfer, Zink, Nickel — Kupfer, Zinn, Wismuth — Kupfer, Blei, Antimon — Kupfer, Zinn, Arsenik — Kupfer, Zinn, Zink, Blei — Kupfer, Zinn, Zink, Antimon — Kupfer, Zinn, Zink, Arsenik — Kupfer, Zinn, Antimon, Wismuth — Kupfer, Zink, Silber, Gold — Kupfer, Zinn, Zink, Eisen — Kupfer, Zinn, Zink, Blei, Eisen — Kupfer, Zinn, Zink, Arsenik, Platin — Kupfer, Blei, Zinn, Antimon — Kobalt, Nickel, Wismuth — Zinn und Zink — Zinn und Blei — Zinn und Antimon — Zinn und Quecksilber — Blei und Antimon — Blei und Arsenik — Zink und Silber — Silber und Gold — Wismuth und Quecksilber — Zinn, Blei, Wismuth — Antimon, Blei, Zink — Zinn, Zink, Quecksilber — Silber, Gold, Stahl — Silber, Platin, Gold — Zinn, Blei, Wismuth, Quecksilber — Zinn, Blei, Wismuth, Antimon. S. 222—229.

Kapitel XV. Schiesspulver, Zündrequisite und Feuerwerkersätze. Schiesspulveranalyse — allgemeiner Gang der Analyse von Feuerwerksätzen, Reibzündersätzen etc. — Zündhölzchenmasse. S. 229—233.

Kapitel XVI. Bleichsalze, Chlorimetrie. S. 233—236.

Kapitel XVII. Ackererde, Voruntersuchung, chemische Zerlegung in die hauptsächlichsten Bestandtheile. S. 236—244.

Kapitel XVIII. Farbmaterialien und gefärbte Stoffe. A. Maler- und Anstrichfarben. Blaue Farben, Ultramarin, Thenardsblau, Smalte, Pariser- und Berlinerblau, Bergblau, Indigblau, Flechtenblau, Blauholzblau — Gelbe Farben, Chromgelb, Kassler Gelb, Neapelgelb, Operment, gelber Ocker, Schüttgelb, Gummigutt, Massicot, Purée — Grüne Farben, grüner Ultramarin, Arsenikkupferfarben, Grünerde, grüner Zinnober, Saftgrün, Rinmannsgrün, Guignetsgrün, borsaures Kupferoxyd, Quercitron und Gelbholzgrün — Rothe Farben, Zinnober, Mennige, Chromroth, Englischroth, Carmin, rothe Lacke — Schwarze und Braune Farben, Umbra, Köllner Umbra, Russ, Wad, Beinschwarz, Graphit — Weisse Farben, Bleiweiss, Zinkweiss, Kreide, Knochenasche, Schwerspath, Gyps, Thon und Kalk — Metallfarben, Blattgold, Blattsilber, Bronzen. B. Untersuchung der auf Zeugen befestigten Farben. Blaue, gelbe, rothe, grüne, violette, braune, schwarze und graue Farben. C. Werthbestimmung der Farbstoffe des Handels. Die gebräuchlichen Methoden — colorimetrisches Verfahren — Probefärben — Krapp, Garancine, Alizarine, Krappblumen — Cochenille — Lack Dye — Indigo — Orseille — Pikrinsäure — Ultramarin. S. 245—283.

Kapitel XIX. Organische Elementaranalyse. S. 283—293.

Kapitel XX. Brennmaterialien. Untersuchung der Heitzkraft derselben. Directe Heitzkraftsbestimmung — Bestimmen des theoretischen Heitzeffects. S. 293—301.

Kapitel XXI. Thierkohle. S. 301—303.

Kapitel XXII. Fette und fette Oele (Thran, Wachs, Wallrath, Butter). Kennzeichen der fetten Oele für sich und in Mischungen — Olivenöl — Mandelöl — Wachs — Wallrath — Butter und die daran vorkommenden Verfälschungen. S. 303-319.

Kapitel XXIII. Flüchtige Oele und aromatische Wasser. S. 319—324.

Kapitel XXIV. Feste, flüssige und gasförmige Beleuchtungsmittel. Untersuchung auf die Leuchtkraft. Bestimmung der Leuchtkraft auf photometrischem Wege — Der Erdmann'sche Gasprüfer — Das spezifische Gewicht des Leuchtgases, Apparate von Schilling und von Lipowitz. S. 324—341.

Kapitel XXV. Seife. S. 341—347.

Kapitel XXVI. Bier. Chemische Untersuchungsmethode — saccharometrische Bierprobe — hallymetrische Bierprobe — Bierverfälschung und verdorbene Biere. S. 347—369.

Kapitel XXVII. Wein. Verfälschung des Weines. S. 369—376.

Kapitel XXVIII. Weingeist und Branntweine. S. 376—385.

Kapitel XXIX. Zucker und Honig. Das spezifische Gewicht von Zuckerlösungen — polarimetrisches Verfahren — Bestimmung des Zuckers aus den Gährungsproducten — durch Extraction — mittelst alkalischer Kupferlösung — Untersuchung des Rohrzuckers auf die gewöhnlich darin vorkommenden Beimengungen. Honig. S. 385—400.

Kapitel XXX. Stärkmehl und Mehl. Gehaltsbestimmung des Stärkmehles — Verfälschungen des Stärkmehles — Mehl — verdorbnes — Feuchtigkeitsgehalt — Kleiegehalt — erdige Beimengungen — andere Mehlarten als Beimengung. S. 400—415.

Kapitel XXXI. Milch. Spezifisches Gewicht — chemische Gehaltsprüfungen — Verfälschungen. S. 416—422.

Kapitel XXXII. Thee, Kaffee, Chokolade, Cichorie, Schnupftabak. S. 422-427.

Kapitel XXXIII. Spinnfasern, Gewebe, Papier. Chemische Unterscheidungsmerkmale der Fasern — Mikroskopische Untersuchung. S. 427—433.

Kapitel XXXIV. Gerbematerialien. S. 433—436.

Kapitel XXXV. Klebmittel (Leim, Haussenblase, Gummi, Eiweiss). S. 436—440.

Kapitel XXXVI. Düngesubstanzen, Guano. S. 440—443.

Erster Anhang. Ueber die aräometrischen Bestimmungsmethoden. Begriff und Apparate — Volumeter. — Twaddle's Skale. Beaumè's, Beck's, Cartier's Skalen — Schwefelsäure — Salzsäure — Salpetersäure — Essigsäure — Aetzkalilösung — kohlensaures Kali — Salpeter — Aetznatronlauge — kohlensaures Natron — Kochsalz — Salmiakgeist — Potassimetrie von Pesier — Alkoholometrie — Skale von Tralles, Gay-Lussac — Correctur wegen der Temperatur — Gewichts- und Volumprozente — Milchwaage. S. 444—473.

Zweiter Anhang. Gewichte verschiedener Länder — Apothekergewicht — Aequivalentzahlen. S. 474—475.

I. Kapitel.

Die bei chemischen Untersuchungen vorzunehmenden Arbeiten und die dazu nothwendigen Geräthschaften.

§ 1. Unter den Mitteln, deren sich die Chemie bedient, um Veränderungen in den Körpern hervorzubringen, d. h. sie aus Verbindungen frei zu machen, sie in andere Zustände zu versetzen, sie in andere Verbindungen zu bringen u. s. w., werden herkömmlich solche »auf trocknem Wege« und die »auf nassem Wege« unterschieden. Das letztere Verfahren besteht in Einwirkungen auf die im aufgelösten Zustande befindlichen Körper, während nach dem erstern dieselben für sich allein, oder gemengt mit andern Stoffen vornehmlich den Wirkungen der Erhitzung ausgesetzt werden. Eben sowohl zur Darstellung einfacher Stoffe oder chemischer Verbindungen, als zur Erkennung derselben, ihrer Abscheidung und Mengebestimmung, mit andern Worten also in der synthetischen wie in der analytischen Chemie dienen Verfahrensarten, die man in die genannten beiden Hauptgruppen theilen kann; um Wiederholungen von Beschreibungen der Apparate und Manipulationen zu vermeiden, stellen wir hier diejenigen kurz zusammen, die zur Ausführung der im Buch angegebenen Versuche nöthig sind.

Untersuchungen auf trocknem Wege

im Kleinen ausgeführt und am häufigsten nur in der Absicht, die Qualität der Stoffe kennen zu lernen, ohne auch auf das Mischungsverhältniss Rücksicht zu nehmen, sind:

§ 2. die **Löthrohrversuche.** Diese bestehen darin, dass man mittelst eines gegen eine Gas-, Kerzen- oder Lampenflamme gerichteten durch das Löthrohr hervorgebrachten Luftstroms diese Flamme verstärkt und auf die Probe des zu prüfenden Stoffes leitet, und gleichzeitig die Erscheinungen beobachtet, die sich an dem Stoffe oder an der Flamme deren Farbe) zeigen.

Diejenige Form des Löthrohrs, welche an der Umbiegung zwischen dem Mundstück und der Ausmündung eine Erweiterung, den sogenannten Windkasten *A* Fig. 1 hat, verdient den Vorzug vor dem einfach gebogenen, vom Mundende bis zur Ausmündung allmälig konisch zulaufenden der Metallarbeiter. Geringere Ermüdung der Wangenmuskeln sichert ein trichterförmiges Bein- oder Hornmundstück *C*, und ist darum dem einfachen Messingrohr *B* vorzuziehen. Eine durchbohrte Platinspitze *D* verdient wegen geringerer Abnutzung den Vorzug vor der einfachen Durchbohrung des Messing. Die Weite der Oeffnung *D* betrage etwa 0,4 Millimeter.

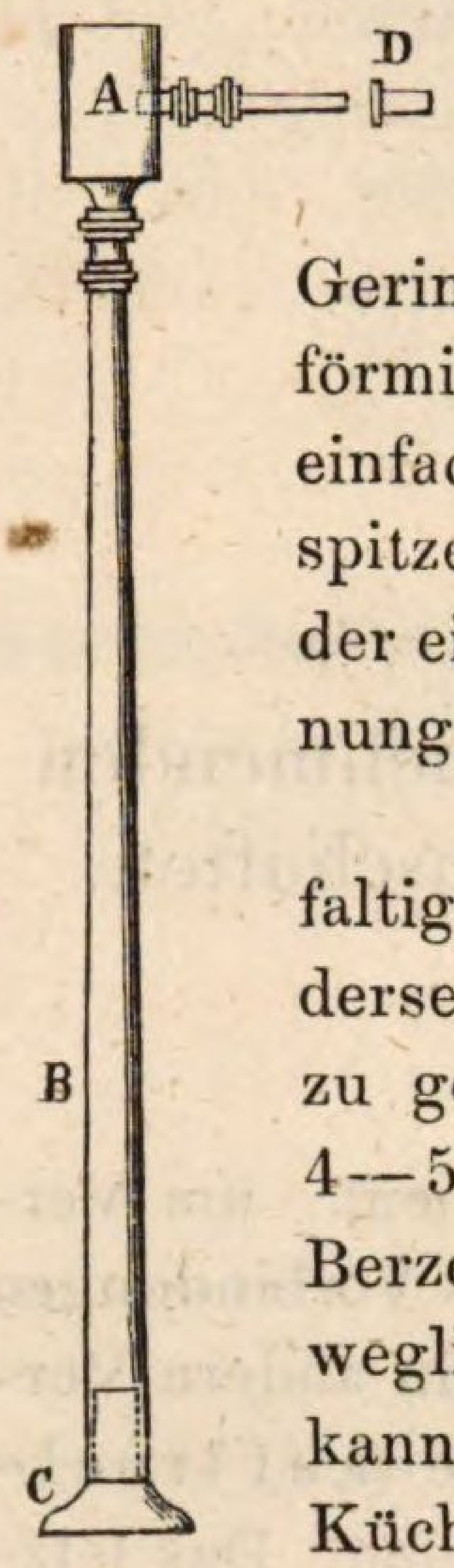


Fig. 1.

Die **Lampe**, zum Löthrohrgebrauch tauglich, lässt manchfaltige Abänderungen der Form zu; wesentlich scheint die Dille derselben *C* für den Docht, der am zweckmässigsten bei nicht zu geringer Dicke flach wie der einer Studierlampe und etwa 4—5 Linien breit ist. Anstatt der sehr empfehlungswerthen Berzelius'schen Löthrohrlampe, die aus einem Statif mit beweglichem, messingnem, trogförmigem Oelbehälter *B* besteht, kann eine einfachere aus Messingblech, ähnlich einer niedrigen Küchenlampe mit rektangulärer Dochtdille dienen. Ein zweckmässiges Brennmaterial für diese Lampen ist gereinigtes Rüböl. Es dienen übrigens nicht selten auch Mischungen von Weingeist mit Terpenthinöl oder Benzin, oder Kerzenflammen zu Löthrohrversuchen, und zwar sind stärkere, etwa 1 Zoll Durchmesser haltende gute Unschlittkerzen sehr brauchbar. In Laboratorien, worin sich Gasbrenner befinden, dient mit recht gutem Erfolg die Bunsen'sche Gaslampe Fig. 2. *a* mit einem röhrenförmigen, oben flachgedrückten und schräg abgeschnittenen Aufsatz *b*, der in das Brennrohr eingeschoben wird und aus dessen schlitzförmiger Oeffnung das Gas ausströmt.

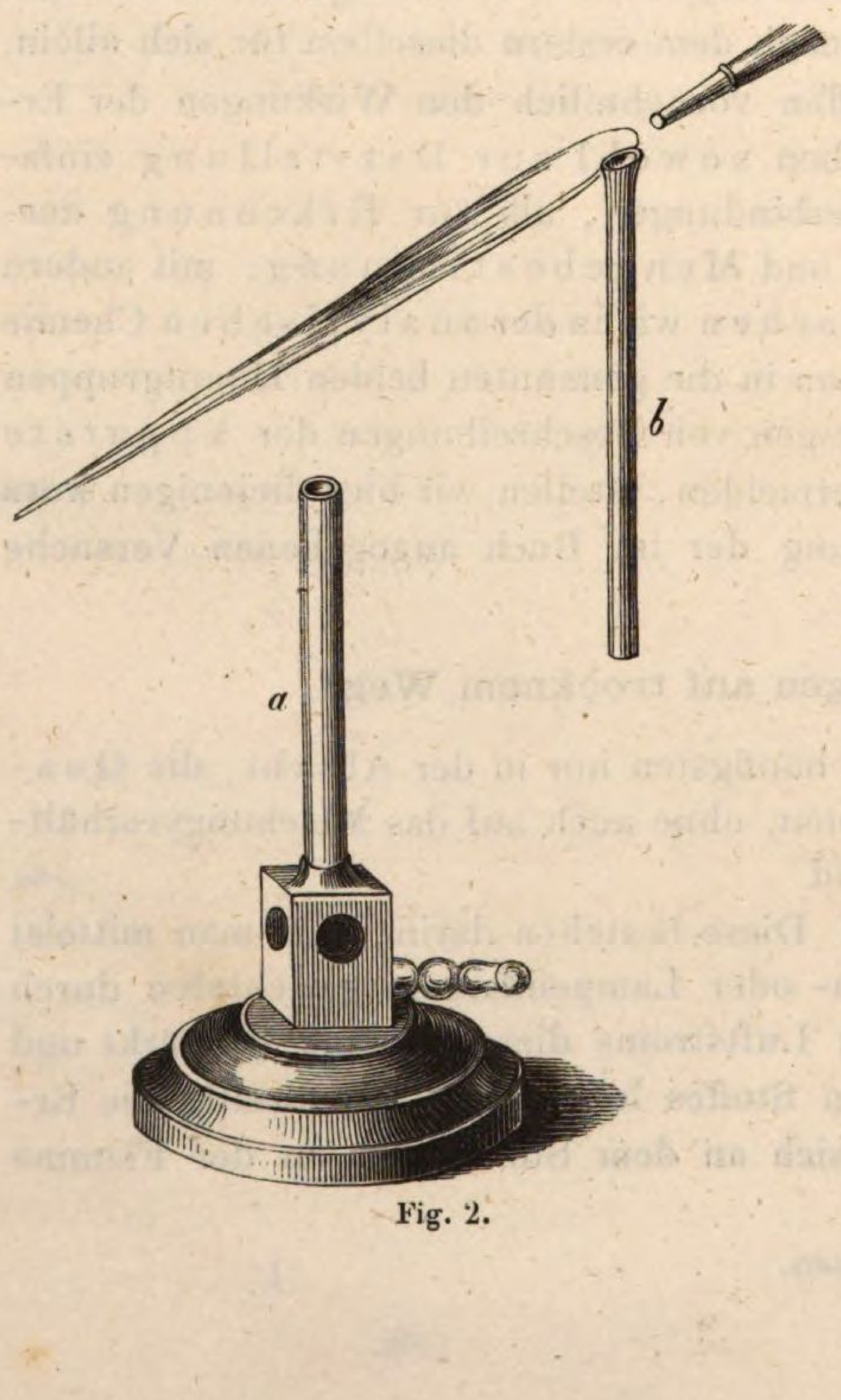


Fig. 2.

Das erste Erforderniss beim Löthrohrblasen ist, dass

man verstehe, längere Zeit hindurch eine ruhige, starke Flamme auf den Gegenstand zu leiten. Die Löthrohrspitze wird zu dem Ende in horizontaler Richtung in der Ebene des Dochtrandes gehalten und mit völlig aufgeblasenen Wangen Luft in das Rohr geblasen. Das Einathmen der Luft geschieht, ohne das Ausblasen zu unterbrechen, durch die Nasenöffnung, und durch eine Gaumenbewegung wird der Mund mit Luft gefüllt erhalten. Es bedarf einiger Uebung, um sich ohne zu müde oder athemlos zu werden, der Fertigkeit ruhigen, stetigen Luftausblasens zu bemeistern.

Die Flamme des Löthrohrs äussert zwei verschiedene Wirkungen. Der leuchtende Theil derselben führt die brennbaren Bestandtheile des Leuchtstoffes zum Theil in unverbranntem Zustande; namentlich ist es ausgeschiedener Kohlenstoff (Russ), der den hellleuchtenden Theil der Flamme bildet. In diesem Theil der Flamme haben wir also Erhitzung, ohne dass die äussere Luft (der Sauerstoff) in hinreichender Menge zutritt; denn wäre diess der Fall, so würde der Kohlenstoff nicht im unverbrannten Zustande sich dort befinden. Man nennt diesen Theil der Flamme die »innere« oder »Reduktionsflamme«, weil die noch unverbrannten Bestandtheile gemeinschaftlich mit der Hitze reduzirende Wirkung üben, das ist: sauerstoffhaltigen Körpern den Sauerstoff entziehen. Dagegen ist die äusserste Spitze der Flamme sehr heiss, und dort, wo die Luft vollständig zutreten kann, ist die vollkommenste Verbrennung erfolgt; ein in diesen Theil gehaltener Körper wird also bei Luftzutritt erhitzt, er ist den Bedingungen, Sauerstoff aufzunehmen, ausgesetzt; dieser Theil der Flamme heisst die »äussere« oder »Oxydationsflamme«.

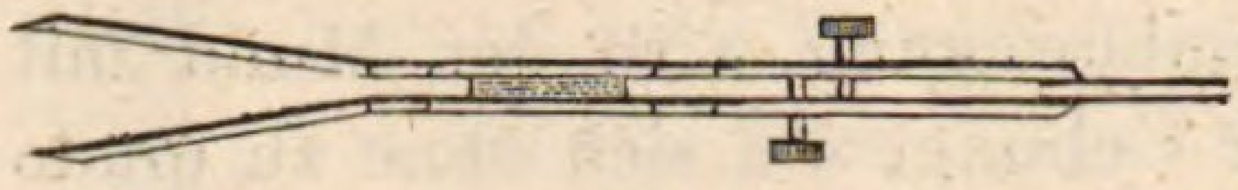
Je nach der Natur des zu prüfenden Körpers oder dem Versuche, dem man ihn unterwerfen will, hat man die Unterlage zu wählen, auf der er der Flamme ausgesetzt werden soll.

Man hat da 1. **Holzkohle**, die gut ausgeglüht und womöglich von Fichtenholz sein soll. Ein länglichtes parallelepipedisches Stück wird an einem Ende auf einer ihrer zu den Jahresringen möglichst senkrechten Flächen mit einem Grübchen für die Probe versehen. Sie dient für Reduktionen als Unterlage oder wenigstens wo die reduzirende Wirkung des Kohlenstoffs den Versuch nicht stört.

2. **Platinblech** oder **Platinlöffel**: Ein blankes Stückchen dünnes Platinblech, flach, oder am vorderen Theil zu einer Art Löffel vertieft und in einer Zange zu halten, für Versuche, wo die Substanz geschmolzen werden soll, ohne mit Kohle in Berührung kommen zu dürfen, die Stelle eines kleinen Tiegels versehend; — ist auch oft ohne Löthrohrflamme als Unterlage einer Substanz, die nur über der Weingeistlampe erhitzt werden soll, zu gebrauchen.

3. **Platindraht.** Ein dünner Draht, an den Enden zu einem Oehr gebogen, für schmelzende Substanzen, die leicht daran haften; nach gemachtem Gebrauch jedesmal sorgfältig zu reinigen.

4. **Zange.** Die zweckmässigste Art ist diejenige (Fig. 3), deren eines Ende mit Platinspitzen versehen und so beschaffen ist, dass sie im ruhenden Zustand geschlossen und durch Druck auf zwei Knöpfchen in einiger Entfernung von der Spitze geöffnet wird. Für feine Splitter, die auf ihre Schmelzbarkeit etc. geprüft werden sollen, ist dieselbe vorzüglich geeignet.


Fig. 3.

5. **Offne Glasröhren**, um die Flüchtigkeit und damit zusammenhängende Eigenschaften gewisser Substanzen bei stattfindendem Luftstrom zu prüfen. Diese werden etwas geneigt über die Flamme, hier oft am besten einer Weingeistlampe, ohne Mithülfe des Löthrohrs, gehalten, so dass die Substanz gerade in die heisse Stelle zu liegen kommt, während durch das schräg gehaltene Rohr Luft strömt.

6. **Glaskölbchen,** das sind sogenannte Reagirzylinderchen, aus unten zugeblasenen, nicht zu dickwandigen Glasröhren bestehend, wie man sie auch bei Versuchen auf nassem Wege (siehe unten) vielfach nöthig hat. Auch dazu wird oft nur die Weingeistlampe oder Gasflamme ohne Löthrohr als Heizungsmittel gebraucht. Die Röhren sind vor dem Gebrauch gut auszutrocknen.

Die Erscheinungen, welche sich bei Löthrohrversuchen ergeben und auf welche man zu achten hat, lassen sich in folgende Gruppen zusammenfassen.

1) Flüchtigkeit durch Erhitzung. Auf diese Eigenschaft wird geprüft *a*) im Glaskölbchen (bei beschränktem Luftzutritt) oder *b*) im offnen Glasrohr (bei ungehemmtem Luftzutritt); die Farbe, der Geruch, die übrigen physikalischen Eigenschaften der flüchtig gewordenen Substanz oder des flüchtigen Theils derselben sind hier zu beachten: Wassertröpfchen, Metallspiegel, Rauch etc.; *c*) auf Kohle, wobei der Rauch, der sich ergiebt oder der Anflug oder »Beschlag«, der sich auf die Kohle rings um die Probe niederlegt, zu beachten ist; *d*) auf Platinblech, wo leicht beobachtet werden kann, ob die zu prüfende Substanz ganz oder nur zum Theil flüchtig ist.

2) Schmelzbarkeit in der Platinzange zu prüfen, bei schwer schmelzbaren Stoffen mit möglichst dünnen Splittern.

3) Auflöslichkeit in den sogenannten Flüssen, Borax, Phosphorsalz, Soda, wird am häufigsten am Oehr des Platindrahtes geprüft und beobachtet, ob die Probe durchsichtig, wie sie gefärbt ist, ob Aufbrausen beim Erhitzen stattfindet etc.

4) Einwirkung des erhitzten Körpers auf die Flamme; einige Körper in der Zange an dem Drahte auf der Kohle oder auf dem Blech,

der Löthrohrflamme dargeboten, färben den über sie hinweggehenden Theil der Flamme so charakteristisch, dass sie aus diesem Verhalten erkannt werden können.

5) Veränderungen in der Zusammensetzung der Substanz. Diese sind verschiedener Art. *a*) In der äussern Flamme wird der zu prüfende Stoff entweder ganz oder zum Theil oxydirt, was sich an der Veränderung seiner Farbe, die er für sich annimmt oder einem der genannten Flüsse ertheilt, oder auch durch Flüchtigwerden desselben oder eines Theils zeigt, wenn das Oxydationsprodukt flüchtig ist; *b*) in der innern Flamme werden viele Sauerstoffverbindungen reduzirt. Diess wird mit Metalloxyden und Salzen, am häufigsten in Verbindung mit Flussmitteln, namentlich Soda, vorgenommen, weil die Reduktion sowohl als das Schmelzen des Metalls zu Körnern oder Flimmern besser vor sich geht und in diesem Zustande die Erkennung leichter ist Bei Proben auf der Kohle ist oft nöthig, den Theil der Kohle, in welchen das Flussmittel sich eingezogen, nach dem Versuche loszuschaben, ihn in einem kleinen Mörser zu zerreiben, Wasser zuzusetzen, um die leichteren Kohlentheilchen wegzuschlämmen und den Bodensatz im Mörser auf die Art der Metallflimmer zu untersuchen.

Es sind zu Versuchen auf trocknem Wege ferner zuweilen nöthig:

Tiegel. Man hat deren aus Platin, Porzellan, feuerfestem Thon mit Sand gemengt (Hessische), oder mit Graphit gemengt (Passauer). Zu analytischen Versuchen und den dabei vorkommenden Zerlegungen durch Hitze, Schmelzungen, Zerstörung organischer Substanzen, Austreiben von Wasser u. s. w., dienen am häufigsten Platin- oder Porzellantiegel. Die Platintiegel müssen vor unmittelbarer Berührung mit Kohle (weil sie von der Asche angegriffen werden) behütet und, falls sie in Kohlenfeuer dienen sollen, in Thontiegel gestellt werden. An der Stelle der Platintiegel dienen oft flachere Gefässe, Schälchen von Platin. Diese Geräthschaften sind allzubekannt, als dass ihre Beschreibung oder Gebrauchsanweisung nöthig wäre.

Ofen für kleine Kohlenfeuer, um Tiegel einzusetzen. Sie sind im Handel zu haben aus Thonmasse oder Eisenblech, innen mit Thon gefüttert, in den verschiedensten Grössen und Formen.

Lampen. Neben der Löthrohrlampe eine Weingeistlampe aus Glas oder Blech mit gewöhnlichem Docht, und für Hervorbringung stärkerer Hitzegrade die Weingeistlampe mit Argand'schem Brenner, d. h. rundem, hohlem Docht, die in verschiedenen Construktionen nach Berzelius (Fig. 4), Deville u. s. w. vorkommen. Der Bunsen'sche Brenner (oben Fig. 2. *a*) auf passendem Statif Fig. 5 ist die jetzt gebräuchlichste Gaslampe zu chemischen Versuchen. Zu stär-

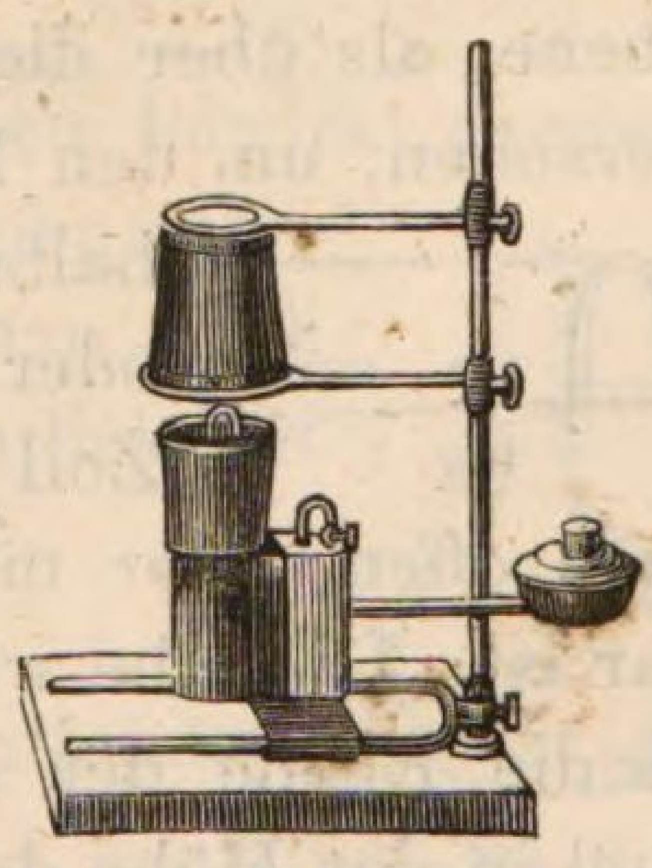


Fig. 4.

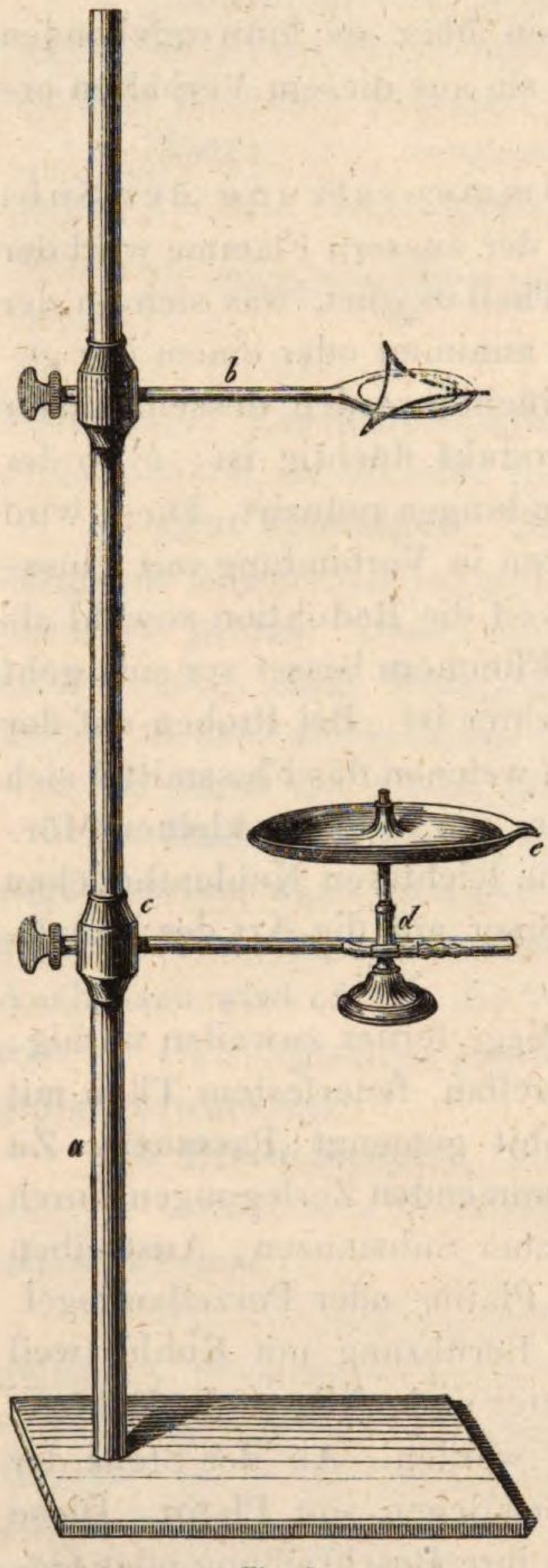


Fig. 5.

keren Hitzegraden kann die Leuchtgasgebläselampe von Bunsen dienen, Fig. 6. Das Rohr *a* besteht aus zwei ineinander gesteckten Hülsen, wovon die eine innere mit dem Rohre *b*, das für Luftzufuhr bestimmt ist, die andere äussere mit der Röhre *c* und der Gasleitung durch eine Kautschukröhre in Verbindung steht. Der Luftstrom wird durch einen Blasebalg, z. B. den Blasebalg eines Glasbläsertisches, hervorgebracht und bildet den Kern des Gasstromes.

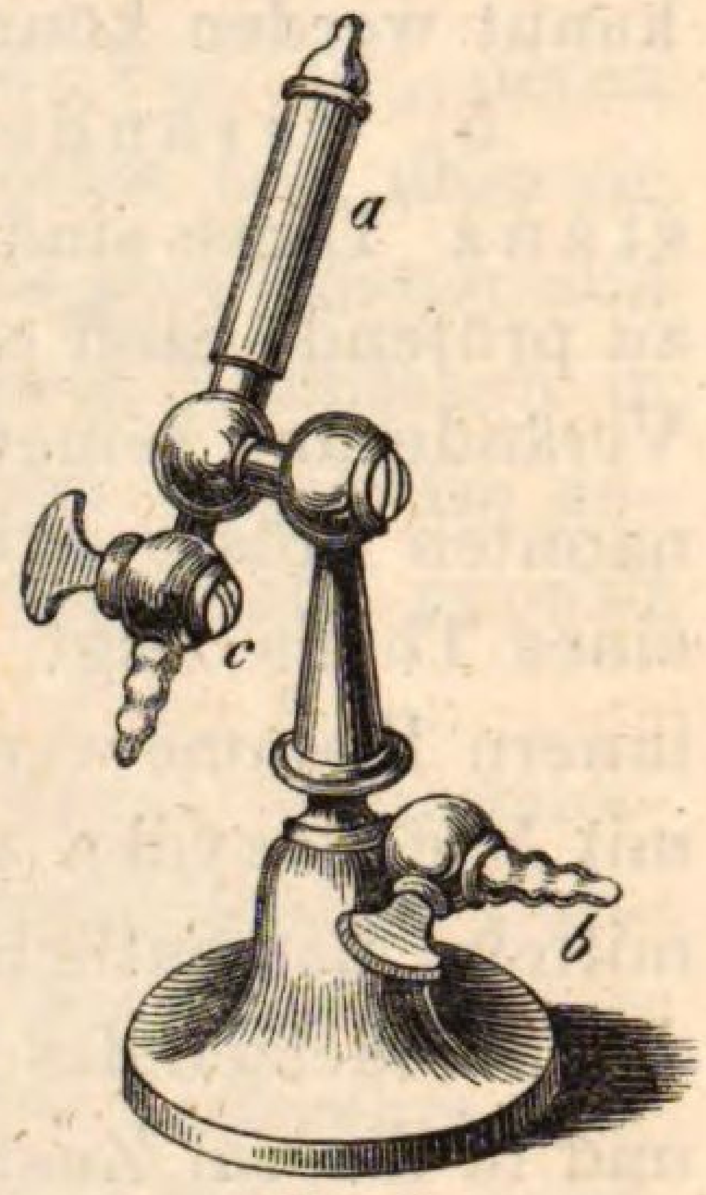


Fig. 6.

Als Zubehörde zu Versuchen mit Tiegeln und Feuer sind die Zangen, die Träger für die Tiegel oder Schalen, Rührstäbe u. s. w. zu nennen.

§ 3. **Die Proben mit Kapelle und Muffel** für Bestimmung des Feingehaltes von Gold- und Silberlegirungen sind ebenfalls solche auf trocknem Wege. Dazu gehört der sogenannte Probirofen oder Muffelofen aus Eisenblech mit Thon ausgeschlagen. Derselbe ist gewöhnlich viereckig und hat eine pyramidenförmige Kuppel, auf der ein leicht abzuhebendes senkrechtes Rauchrohr steht. In einiger Entfernung über dem Roste sind andere horizontale Eisenstäbe im Ofen angebracht, auf welche die Muffel zu stehen kommt. Sowohl zwischen dem Rost und der Muffelebene, als über dieser, ist der Ofen mit mehreren Eisenblechschiebern versehen, um den Zug reguliren zu können. Die Muffel (Fig. 7) ist ein halbzylindrisches, backofenähnliches Gewölbe von Thon oder Eisen, gewöhnlich etwa $\frac{1}{2}$—1 Fuss lang und einige Zoll hoch, dessen hintere Seite verschlossen, dessen vordere offen, aber mit einem Schieber (am Ofen angebracht) verschliessbar ist. Dieselbe wird so in den Ofen gestellt, dass die vordere Oeffnung in die Ebene der einen senkrechten Ofenwand fällt. Vor der Muffel sind in der Höhe des Bodens derselben einige horizontale Stäbe am Ofen

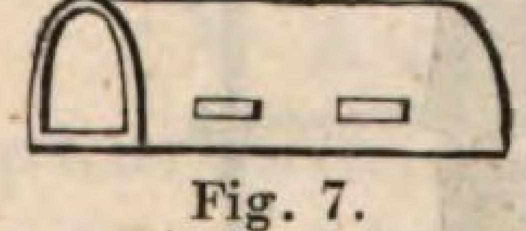


Fig. 7.

angebracht, um ein Blech darauf legen zu können, das gleichsam die Verlängerung des Muffelbodens ist.

Die Metallprobe wird, auf die Kapelle gelegt, in die Muffel geschoben. Die Kapelle ist ein Schälchen, das aus einem schwach befeuchteten Gemeng von Knochenasche und feiner Holzasche durch Pressen mittelst der sogenannten Nonne, einer ringähnlichen gedrehten Messingform, und dem Mönch, einem Messingstempel, erzeugt wird. Die Form wird mit dem Aschengemeng gefüllt, der unten halbkugelig geformte Stempel aufgesetzt und mit einigen Hammerschlägen dem Pulver Zusammenhang gegeben.

Für andere Operationen kann der Muffelofen ebenfalls dienen, z. B. für Schmelzungen, Röstungen u. s. w., in welchem Falle flache Thonschalen »Röstscherben«, »Teste«, um die Substanz aufzunehmen, dienen.

Die Untersuchungen auf nassem Wege.

§ 4. Dieselben zerfallen

I. in **die Arbeiten, um die zu prüfenden Substanzen aufzulösen.** In vielen Fällen, zu Prüfungen auf trocknem wie auf nassem Wege muss das erste Geschäft ein sorgfältiges Vertheilen der Substanz in feinste Pulverform sein. Dazu dienen Stahlmörser, Achatreibschalen und Porzellanreibschalen; erstere bedarf man nur für harte Mineralien, letztere sind bekannt genug. Zuweilen ist das Schlämmen des Pulvers nöthig; wo und wie, findet sich in den betreffenden Kapiteln.

Die Lösungsmittel sind *a*) solche, welche die chemische Natur des Stoffes nicht ändern, also nur die an und für sich löslichen Körper aufnehmen, und *b*) solche, welche den zu prüfenden Körper in löslichen Zustand überführen in Folge einer vorangegangenen, durch das Lösungsmittel bewirkten chemischen Veränderung.

Es sind vorzugsweise zu nennen Wasser und Weingeist, unter den Säuren Salzsäure, Salpetersäure, ein Gemisch beider das Königswasser, Schwefelsäure, Essigsäure, und endlich alkalische Lösungsmittel, Aetzkali oder statt dessen Aetznatron, Aetzammoniak. Alle diese Flüssigkeiten sind näher betrachtet in dem II. Kap.: Reagentien.

Die Art und Weise, wie Lösungen in denselben bewirkt werden, ist verschieden, nämlich diess geschieht entweder ohne Erwärmung oder mit gleichzeitiger Anwendung von Hitze. Die Gefässe, worin gewöhnlich die Auflösungen, namentlich mit heissen Flüssigkeiten bewirkt werden, sind:

1) Porzellanschalen, hinlänglich bekannt.

2) Kochflaschen, möglichst dünnwandig um leichter die Hitze zu ertragen (Fig. 8).

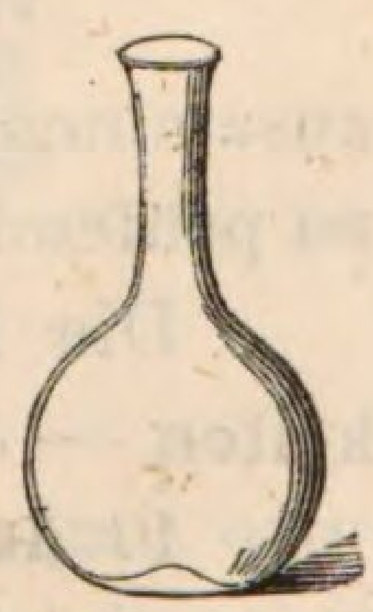


Fig. 8.

3) Probezylinder, etwa 6 Zoll lange, 3—5 Linien weite Röhren von weissem Glase, und in dem unteren mit dem Glasblasetisch zugeschmolzenen Theil des Röhrchens möglichst langsam wieder abgekühlt, dass sie Erhitzung und Abkühlung leicht ertragen.

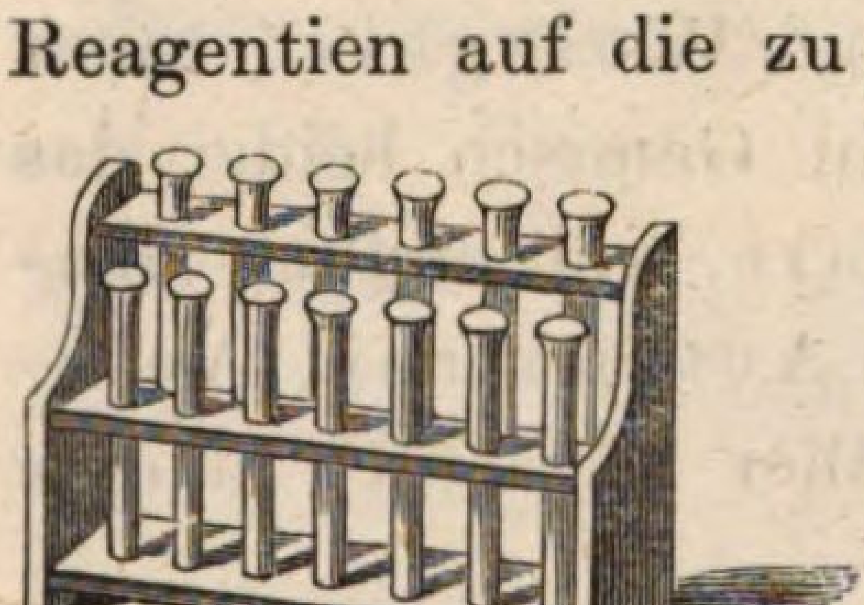
Man wählt mit Rücksicht auf die zu Gebot stehende Menge und Natur des zu lösenden Körpers das eine oder andere dieser Gefässe zur Lösung. Bei Versuchen im kleinern Maassstabe bedient man sich zum Erhitzen gewöhnlich der kleinen Weingeistlampe.

Einige Substanzen widerstehen den genannten Lösungsmitteln und müssen »aufgeschlossen« werden; die Fälle, wo diess zu technischen Zwecken zu geschehen hat, sind nicht häufig. Im III. Kap., das den systematischen Gang der qualitativen Analyse behandelt, wird die Anleitung dazu gegeben werden.

§ 5. II. Weitere Arbeiten sind das Zusammenbringen der Substanz mit den sogenannten Reagentien, Beobachtung ihrer Einwirkung und Benützung der hervorgebrachten Veränderungen zu weiteren Operationen.

Man will die Veränderungen, welche in einem Körper (oder der Lösung desselben) durch Zufügen anderer Reagentien durch chemische Einwirkung hervorgebracht werden, in doppelter Weise benützen: 1) um nur zu erkennen, aus was der Körper zusammengesetzt ist, den man untersucht; 2) um zu erfahren, aus wie viel der einzelnen Bestandtheile, die man darin gefunden hat, er bestehe. Beide Zwecke sind Aufgabe der analytischen Chemie, und deren Arbeiten zerfallen demgemäss in qualitative und quantitative. Bei Untersuchungen, wo sowohl die Zusammensetzung des fraglichen Körpers, als das Mengeverhältniss der ihn zusammensetzenden Stoffe unbekannt ist, geht die qualitative Analyse der quantitativen voraus.

§ 6. Zu **qualitativen Untersuchungen**, um die Einwirkungen der Reagentien auf die zu prüfenden Körper zu erkennen, dienen, falls es zweckmässig erscheint grössere Mengen von Flüssigkeiten der Untersuchung zu unterwerfen, Kelch- oder Stengelgläser, oder bei geringen Mengen, und wenn man die Flüssigkeit kochen muss, die Reagenszylinder, wie sie oben zu Auflösungen angegeben wurden und deren man mehrere, etwa 12 auf einem passenden Gestell zusammengestellt hat (Fig. 9), oder wenn nur ganz geringe Mengen des zu prüfenden Stoffes vorhanden sind: Uhrgläser.


Fig. 9.

Die Einwirkungen, die man beim Zusammengiessen der Flüssigkeiten — der zu prüfenden und des Reagens — zu beobachten hat, sind:

1. **Aufbrausen**, eine durch aufsteigende Gasperlen sich zeigende Gasentwicklung.

2. **Farbenveränderungen.**

3. **Niederschläge,** Trübungen oder vollständige Abscheidungen fester Körper, die durch ihre Farbe und sonstiges Aussehen (sie sind flockig, körnig, molkig u. s. w.) oder durch ihre Wiederlöslichkeit in andern zugesetzten Reagentien charakteristisch sind und Andeutungen über die zu prüfenden Körper geben.

Einige wenige weitere Geräthe und Operationen, die sich bei qualitativen Proben nöthig erweisen, Filtration z. B., werden im Nachstehenden besprochen.

§ 7. Bei **quantitativen Prüfungen** sind der Hauptsache nach zwei Methoden zu unterscheiden: die Gewichts- und die Volumanalyse. Bei der erstern geschehen die Mengenbestimmungen durch Ausscheiden und Abwägen des Stoffes, und zwar entweder in dem Zustande, wie er in der zu prüfenden Verbindung wirklich vorhanden ist, oder in einem veränderten, so dass aus der bekannten Zusammensetzung des ausgeschiedenen Körpers auf das Gewicht des Gesuchten durch Rechnung geschlossen werden kann. Solche Abscheidungen werden bewirkt durch Hervorbringen verschiedener Aggregatzustände der von einander zu trennenden Körper, und zwar werden: 1) gasförmige von festen und tropfbaren getrennt; 2) feste von flüssigen.

Zum ersteren Zweck dient die Destillation, d. h. die Verflüchtigung eines Stoffes durch Hitze, und bei einigen Wiederverdichten und Sammeln desselben in einem kalt gehaltenen Theile des Apparates. Bei andern bleibt der verflüchtigte Stoff gasförmig, und wird seinem Volumen nach bestimmt, ein bei technischen Untersuchungen seltener Fall. Zu im Kleinen ausgeführten Destillationen ist die gewöhnlichste Vorrichtung

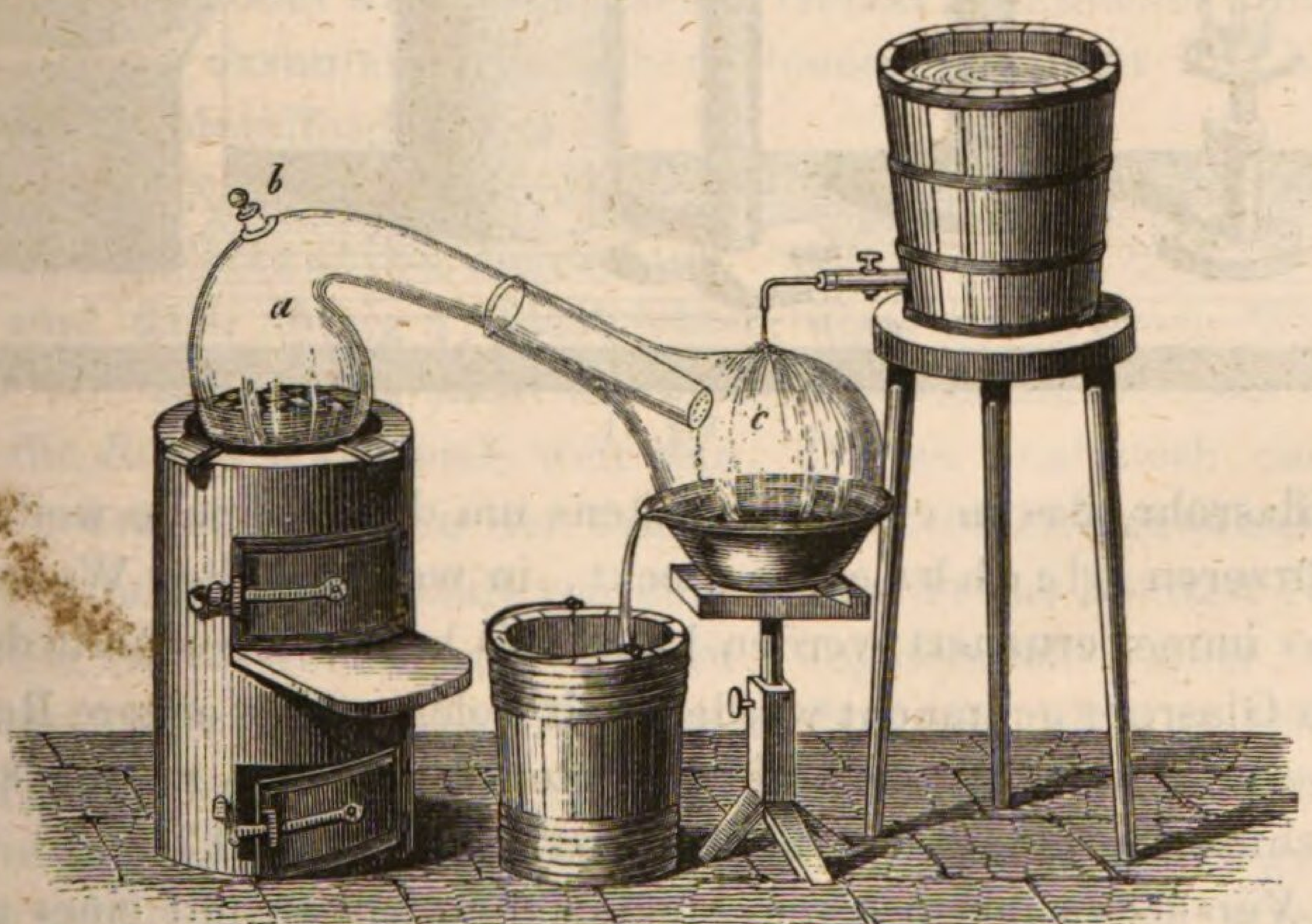


Fig. 10.

eine Glasretorte und Vorlage (Fig. 10). Die Retorte *a* (mit oder ohne Tubulus — das ist die Oeffnung für einen Glaspfropfen *b*) wird

über Lampen- oder Kohlenfeuer (oftmals zum Schutz gegen Zerbrechen auf einem Drahtnetz ruhend, dass die Flamme der Lampe das Glas nicht unmittelbar berühren kann, oder in ein eisernes Gefäss eingesetzt, so dass ein Zwischenraum zwischen dem äussern eisernen Gefäss und der Retorte bleibt, der mit trocknem Sand angefüllt wird — im Sandbad) erhitzt, die Vorlage *c* (durch Einhüllen in Papier oder feuchtes Tuch und Nachtröpfeln von Wasser auf ihre äussere Wand, oder Einlegen in eine mit kaltem Wasser gefüllte Schüssel) abgekühlt.

Wenn mit diesen einfachern Mitteln die Abkühlung nicht vollständig genug erreicht werden kann, so dass Verlust von noch gasförmig gebliebenen Theilen zu befürchten ist, so wird zwischen Retorte und Vorlage ein Kühlrohr (Fig. 11) angebracht. Das ist ein mehrere Fuss

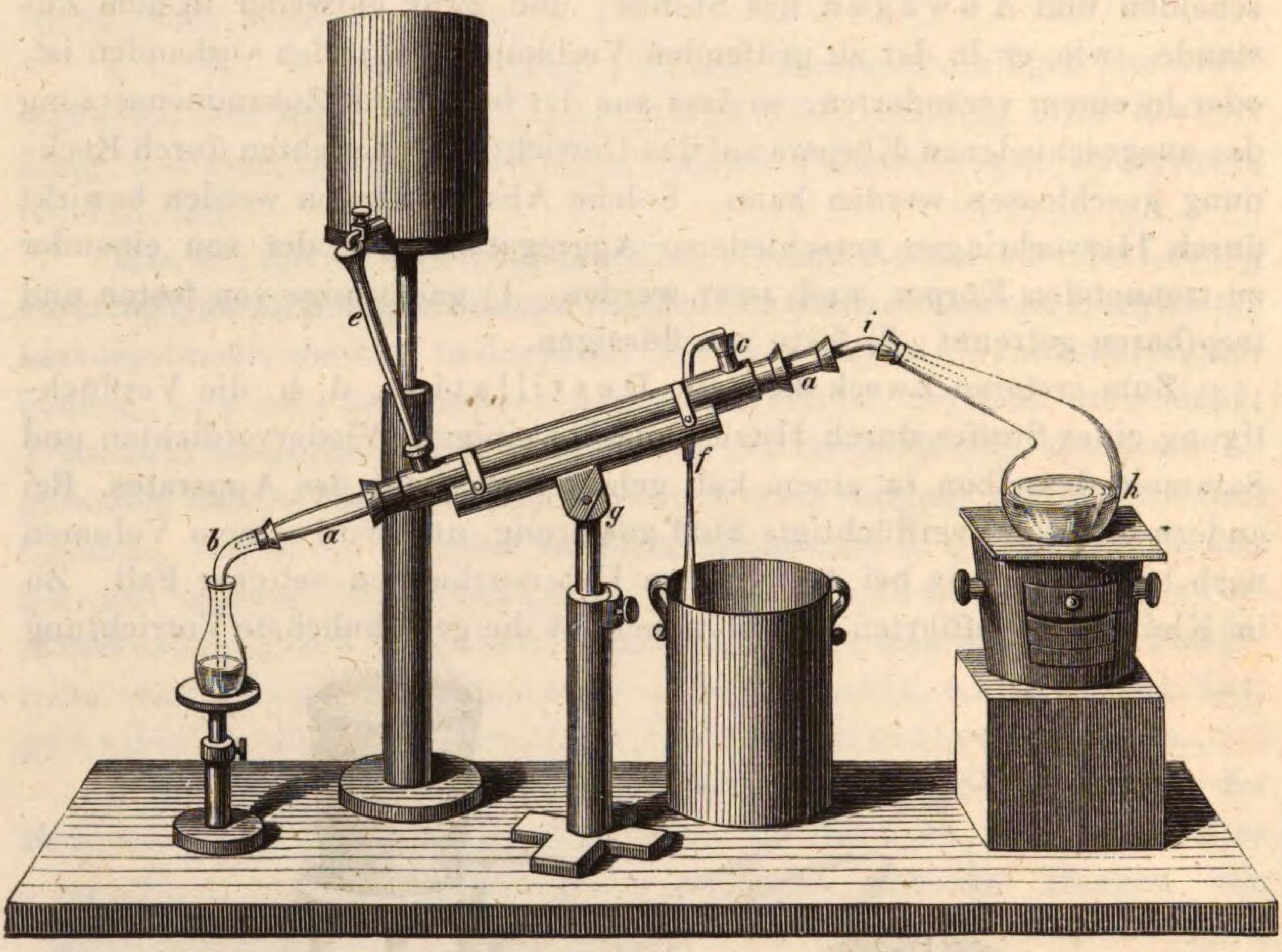


Fig. 11.

langes Glasrohr, das in einer mindestens um das Doppelte weitern, aber etwas kürzeren Blechbüchse steckt, in welche kaltes Wasser gefüllt wird, das immer erneuert werden kann. Es kann auch anstatt des Blechrohrs ein Glasrohr gebraucht werden, mit welchem das engere Rohr durch Korke verbunden wird, und die Retorte ist zuweilen zu ersetzen durch eine Kochflasche oder einen runden Glaskolben (Fig. 12).

Zu Versuchen in grösserem Maassstabe dient anstatt eines gläsernen Apparates, wenn die chemischen Eigenschaften der zu prüfenden Substanzen es gestatten, eine zinnerne Blase mit Helm und Kühlgeräthe, vor welchem Apparat eine beliebige Vorlage angebracht werden kann.

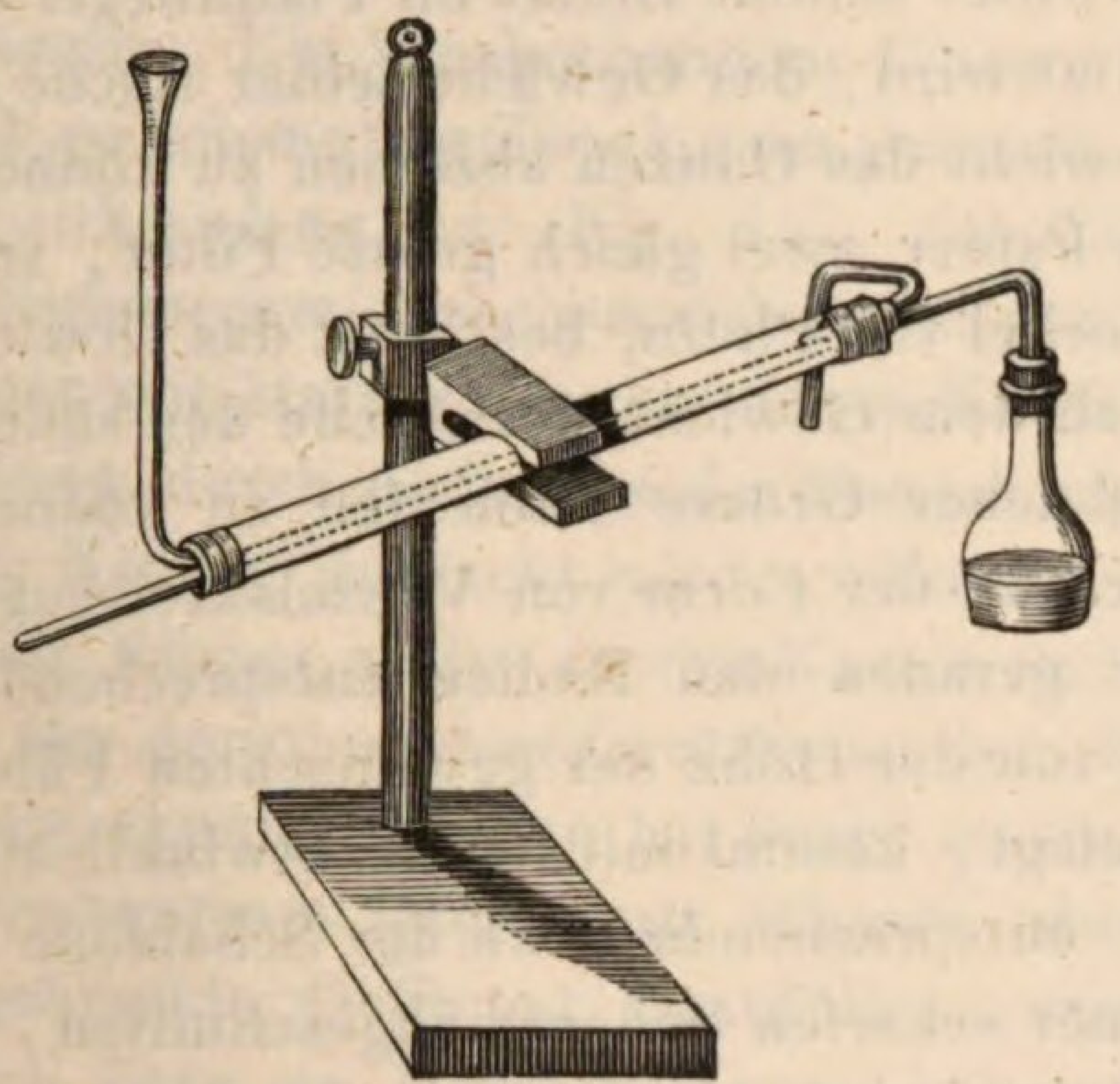


Fig. 12.

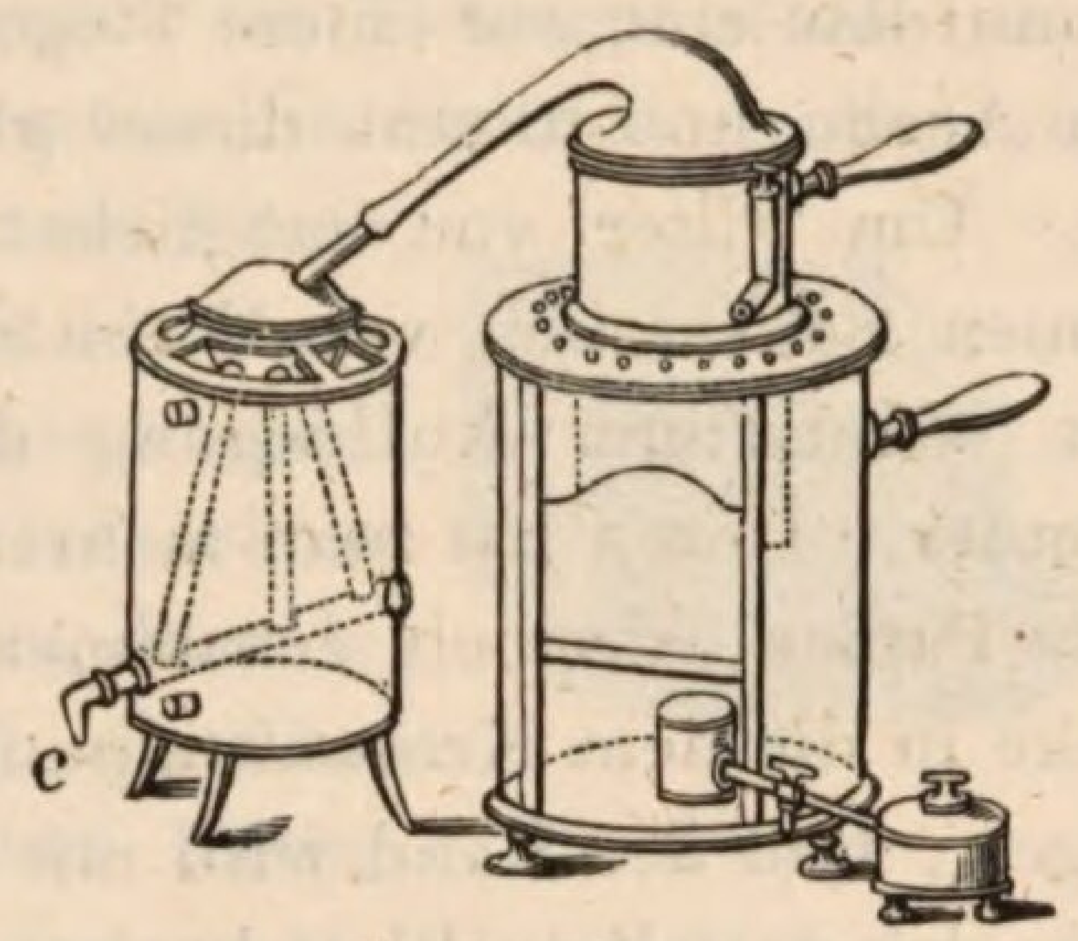


Fig. 13.

Fig. 13 stellt einen solchen Apparat, für Weingeistfeurung eingerichtet, dar, der zu den Destillationen behufs der chemischen Untersuchungen vollkommen ausreicht. Es ist oft entweder das Gewicht des Retortenrückstandes oder häufiger des verflüchtigten Stoffes näher zu untersuchen, abzuwägen etc., worüber bei den einzelnen vorkommenden Fällen Anleitung zu suchen ist.

Wo nicht das verflüchtigte Produkt aufgefangen, sondern nur entfernt werden soll, dienen offene Gefässe (Schalen), und die Operation heisst Abdampfen. Dazu dient freies Kohlenfeuer, Weingeistflamme oder Gasflamme, wo man sie zur Verfügung hat, oder das Wasserbad (ein Gefäss mit kochend erhaltenem Wasser, dessen Dämpfe erhitzend wirken, und das in verschiedenster Form überall da angebracht wird, wo man Hitzegrade über 100° Cels. vermeiden muss), oder das Sandbad (in einer Schüssel oder auf einem flachen Gefäss befindlicher grober Sand, der die Wärme darunter befindlichen Feuers aufnimmt und vertheilt), selten Oelbad, Metallbäder u. s. w.

Um starre Körper von tropfbaren zu scheiden, wird für die grösste Zahl der Fälle Filtration angewandt.

Es sind dazu nöthig 1. **Glastrichter**; diese sollen einen Winkel von ungefähr 60° haben und nicht bis zum Ende der Röhre spitz zulaufen, sondern die Röhre soll gleich weit sein. Die zu analytisch chemischen Arbeiten gebrauchte Grösse der Trichter überschreitet gewöhnlich nicht zwei Unzen Inhalt; ein Inhalt von einer Unze ist das häufigst Nöthige.

2. Die **Filter** werden aus weissem, ungeleimtem Papier, das beim Verbrennen nur wenig Asche hinterlassen darf und, ohne zu schwach zu sein, Flüssigkeiten schnell durchlässt, gefertigt. Man unterscheidet glatte, die auf der konischen Wand überall aufliegen, und eckige, die, im Zickzack gebildet, die Trichterwand nur mit den äussern Winkeln berühren. In beiden Fällen darf der Papierrand nicht über den Trichter hervorstehen, so dass man das Ganze mit einer Glasplatte, auf dem Trichterrand aufliegend, bedecken kann. Wenn bei einer quantitativen

Untersuchung, wo zuweilen das Filter sammt Inhalt im Platintiegel bis zur Verbrennung des erstern erhitzt wird, das Gewicht seiner Asche zu erfahren nöthig ist, um es vom Gewicht des Ganzen abziehen zu können, so macht man aus dem gleichen Papier zwei gleich grosse Filter, verbrennt das eine auf einem Tiegeldeckel von Platin, bestimmt das Gewicht der Asche und nimmt dieses gleich dem Gewicht der Asche des andern an. Um Filter von möglichst gleicher Grösse schneiden zu können, dienen Schablonen von Weissblech in der Form von Viertelskreisbogen mit wandartiger Aufbiegung der geraden den Radien entsprechenden Ränder. Deren hat man mehrere von der Höhe der gewünschten Filter. Das Papier, doppelt zusammengelegt, kommt mit der rechtwinklichten Ecke in die dem Kreismittelpunkt entsprechende Ecke der Schablone zu liegen, und der Rand wird mit einer scharfen Scheere abgeschnitten, so dass das entfaltete Blatt kreisrund erscheint.

Ist die Flüssigkeit sammt dem festen Körper, von dem sie geschieden werden soll, auf das Filtrum gebracht und erstere durchgelaufen, so ist nöthig, alle in dem Papier oder den festen Theilen noch anhängende Flüssigkeitstheilchen durch Nachwaschen zu entfernen. Dazu dient die sogenannte Spritzflasche mit doppelt durchbohrtem Kork und zwei Glasröhren, wie Fig. 14 deutlich macht. Beim Gebrauch wird am stumpfwinklicht gebogenen Rohr Luft eingeblasen und das Wasser wird dadurch in einem dünnen Strahl zu der andern spitz ausgezogenen Röhre mit feiner Oeffnung ausgetrieben. Der Wasserstrahl wird am Rand des Filters ringsum geführt, und die abtropfende Flüssigkeit von Zeit zu Zeit untersucht, ob sie nichts anderes mehr als Wasser enthält. Diess geschieht durch Fallenlassen eines Tropfens aus dem Trichter auf ein blankes Platinblech, auf welchem nach dem Erhitzen kein Rückstand bleiben darf. Oder wenn der in Auflösung befindliche Körper, den man durch Auswaschen entfernen will, ein flüchtiger ist, so wird zu einigen Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit, die man in ein Proberöhrchen fallen lässt, ein geeignetes Reagens gesetzt, wodurch man die Gegenwart oder Abwesenheit fraglichen Stoffes in der Lösung erfährt.

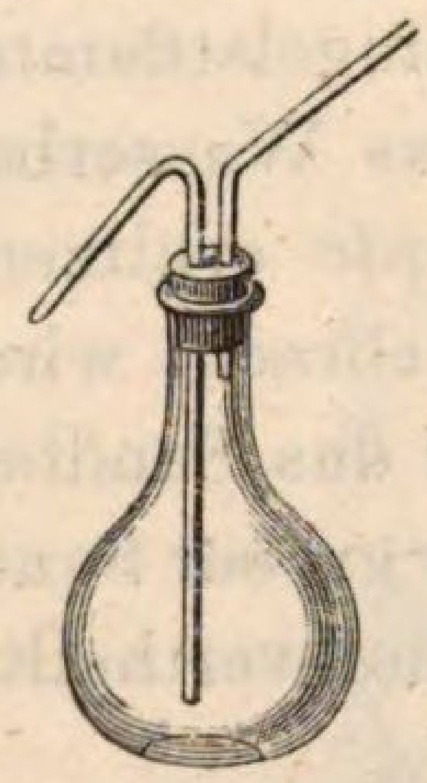


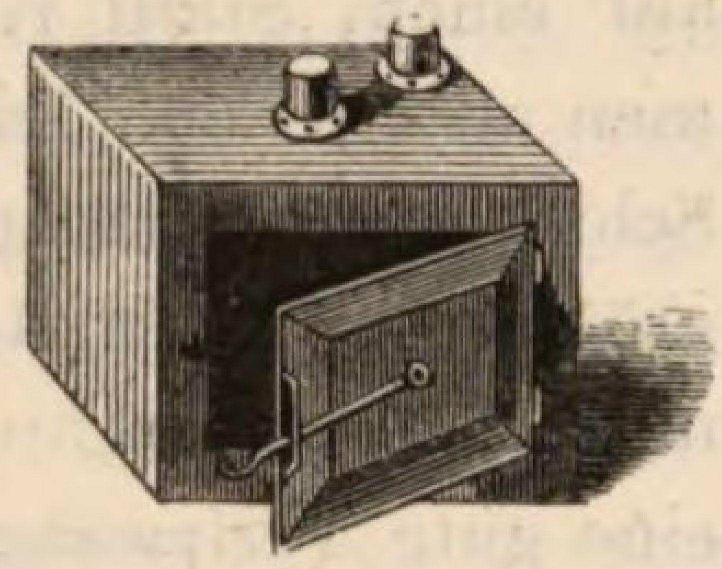
Fig. 14.

Ist die Arbeit des Auswaschens oder Aussüssens beendigt, so ist, falls das Gewicht des Filterinhalts bestimmt werden soll, nothwendig, dieses auszutrocknen.

Die **Abwägung** geschieht entweder mit dem nur gut ausgetrockneten Filter und Inhalt (wobei das Filtergewicht abzuziehen) oder nach Zerstören des Filters mit dem geglühten Inhalt, worüber die Vorschriften in den einzelnen Fällen gegeben sind.

Im erstern Falle bedarf man eines Apparates, um die Austrocknung vollkommen und sicher vorzunehmen. Die Erwärmung, die dazu nöthig

ist, steigt in den uns berührenden Fällen nie über die Kochhitze des Wassers. Ein von kochendem Wasser umgebenes Metallgefäss ist desshalb zu genanntem Zweck ganz passend. Das Luftwasserbad oder der Trockenkasten (Fig. 15), aus 2 in einander geschobenen, $^1/_2$ Zoll Zwischenraum zwischen sich lassenden, gegen die Thürseite durch einen Kranz mit Hartloth verbundenen Kupferkasten, in deren Zwischenraum Wasser, durch Aufsetzen des Ganzen über ein Feuer, zum Kochen gebracht wird, während der zu trocknende Körper in den innern Kasten zu liegen kommt, ist ein gewöhnliches Geräthe zu dem Zweck solcher Austrocknungen. Man hat Sorge zu tragen, dass der Zwischenraum immer mit Wasser (durch die oben angebrachte Oeffnung einzufüllen) versehen bleibe. Auch kann zu Hervorbringung höherer Temperatur in den Zwischenraum zwischen dem äussern und innern Kasten Oel eingefüllt werden; in diesem Falle versäume man nicht in die an der obern Ecke befindliche Oeffnung ein Thermometer einzustecken, um die Temperatur beobachten zu können. Anstatt dieser Einrichtung lässt sich auch ein ähnlich geformter, aus etwas starkem Blech gefertigter, nicht doppelwandiger Kupferkasten, das sogenannte Luftbad gebrauchen, den man über eine schwache Gas- oder Weingeistlampe stellt und mit einem Thermometer versieht. Etwa ein Zoll über dem Boden desselben befindet sich ein siebartiger Zwischenboden auf den die auszutrocknenden Gegenstände in Schalen befindlich gestellt werden. Man hat darauf zu achten, den auszutrocknenden Körper öfter herauszunehmen und so oft auf die Waage zu bringen, bis man sich überzeugt hat, dass er nicht mehr an Gewicht abnimmt.


Fig. 15.

Soll ein Niederschlag, der auf dem Filter gesammelt worden, nicht bloss getrocknet, sondern geglüht werden, so geschieht diess am häufigsten auf die Art, dass man denselben, nachdem er trocken geworden, in einen Tiegel von Platin oder Porzellan leert, das Filter sammt den anhängenden Theilchen des Niederschlags in 4—6 Stücke schneidet, diese eines nach dem andern auf dem Deckel des Tiegels, den man die innere Seite nach oben über Weingeist erhitzt, verbrennt und das Zurückbleibende ebenfalls in den Tiegel giebt und erhitzt. Das Gewicht der Filterasche erfährt man durch Verbrennen eines gleichgrossen Filters, Wägen der Asche und Abziehen von dem Gewicht des erhitzten Tiegelinhalts. Die Abwägung der Niederschläge etc. soll erst stattfinden, nachdem dieselben vollständig erkaltet sind. Damit sie nicht Feuchtigkeit anziehen stellt man sie so lange in ein gut bedecktes Glas oder unter eine Glasglocke, worin gleichzeitig sich etwas Chlorcalium befindet.

Vom Abwägen hängt natürlicher Weise bei den quantitativen Untersuchungen die Genauigkeit des Resultates in hohem Maasse ab, wesshalb sowohl das Werkzeug als die Handhabung desselben möglichst

genau sein sollen. Indessen sind feine Waagen, wie sie zu manchen Arbeiten, um wissenschaftlich genaue Resultate zu erzielen, gebraucht werden, in den meisten Fällen technischer Untersuchungen nicht nöthig. Für die meisten Arbeiten mögen Waagen, die, bei einer Belastung von etwa 30 Gramm auf jeder Seite, noch 2 Milligramm angeben, einen massiven messingnen Waagebalken von etwa 7—8 Zoll Länge haben, auf einem Statif ruhend und mit Arretirung versehen sind, vollkommen ausreichen. Die Schalen sind am bequemsten an Bügeln anstatt mit Schnüren aufgehängt. Für einige Arbeiten sind freilich Waagen von etwas grösserer Tragkraft und Empfindlichkeit nöthig. Es kommen bei technischen Untersuchungen zuweilen grössere Abwägungen vor, für welche eine gute Tarirwaage, wie sie die Apotheker haben, ganz dienlich ist.

Die **Gewichte**, welche allen andern vorzuziehen sind, sind die französischen, nach dem Centesimalsystem eingetheilten, das, heut zu Tage zu allen chemischen Arbeiten gebrauchte, auch in vielen deutschen Etablissements eingeführte Grammgewicht.

Man hat nöthig, aus Messing gefertigt, 1 Stück von 50 Gramm, 2 Stück von 20 Gramm, 1 Stück von 10 Gramm, 1 Stück von 5 Gramm, 2 Stück von 2 Gramm, und 1 Stück von 1 Gramm, und von den Unterabtheilungen des Gramm (diese am besten aus Platinblech):

5 Decigramm	= Halbgramm	= 0,5	Gr.	2 Stück
Decigramm	= Zehntelgramm	= 0,1	,,	6 ,,
Centigramm	= Hundertelgramm	= 0,01	,,	12 ,,
5 Milligramm	= Halbhundertelgramm	= 0,005	,,	2—3 ,,
Milligramm	= Tausendtelgramm	= 0,001	,,	6—8 ,,

womit man alle Wägungen von 1 Tausendtelgramm bis 50 Gramm ausführen kann, und wobei einige Rücksicht auf das leichtere Verlorengehen der kleineren Gewichtchen genommen ist.

Für Wägungen auf der grösseren Waage sind noch nöthig: 1 Stück von 100 Gramm, 2 Stück von 200 Gramm, 2 Stück von 500 Gramm und 1 Kilogramm oder 1 Stück von 1000 Gramm. — Dergleichen Gewichtssätze in passendem Etui finden sich gegenwärtig bei fast jedem Mechaniker oder Chemikalienhändler vor.

Bei grösseren Abwägungen mag es, wenn das französische Gewicht nicht bei der Hand ist, häufig vorkommen, dass man mittelst des Civilgewichts des betreffenden Landes die Abwägung machen und durch Rechnung auf französisches Gewicht reduziren muss. Eben so kommt es, namentlich für Pharmaceuten bei kleineren Abwägungen häufig vor, dass man sich des Medizinalgewichtes bedienen muss. Reduktionstabellen verschiedener Civil- und Medizinalgewichte auf das Centesimalgewicht finden sich im Anhang.

Ausser Waage und Gewicht ist nicht selten ein geeigneter schwerer Körper zum Tariren leerer Gefässe u. s. w. nöthig. Hiezu passt sehr

gut ein Schälchen oder für kleinere Lasten ein Uhrglas mit feinem Bleischrot.

Ueber das Abwägen ist nur zu bemerken, dass man möglichst ohne Zeitverlust die Wägung beendige, weil viele Körper leicht Feuchtigkeit anziehen, und dass man bei feineren Waagen vor jedem neuen Zulegen oder Abnehmen von Gewicht die Waage in Ruhe stellt.

Die **Flüssigkeit** sammt den Auswaschwassern, welche von dem auf dem Filter gesammelten Niederschlag ablaufen, werden in einem unter das Filter gestellten Gefäss gesammelt. Hiezu dienen sowohl kolbenförmige Gläser als die sehr bequemen, in chemischen Laboratorien unentbehrlichen Schwedischen Gläser, in zylindrischer Form mit ringsumgebogenem Rand zum bequemeren Ausgiessen. Dieselben haben dünnen Boden, so dass sie leicht Erhitzung ertragen und zum Erwärmen und Kochen von Flüssigkeiten gebraucht werden können.

§ 8. Die **Maassanalysen** *), **Volum-** oder **Titriranalysen** zeichnen sich vor den Gewichtsanalysen durch Leichtigkeit der Ausführung und Zeitgewinn aus, gestatten aber nur Anwendung auf eine beschränkte Zahl von Fällen.

Das Prinzip, welches allen diesen Bestimmungsmethoden zu Grunde liegt, ist folgendes: Die titrirte Auflösung eines Reagens, d. h. eine solche, deren Gehalt an dem wirksamen Bestandtheil genau bekannt ist, enthält in gleichen Massen gleichviel von diesem Bestandtheil. Dieselbe bringt, zur Lösung eines zu prüfenden Stoffes hinzugesetzt, in derselben gewisse Veränderungen hervor, die eintreten, sobald die Probeflüssigkeit in einem bestimmten Maass zugesetzt worden. Man hält ein mit Zusatz weiterer Probeflüssigkeit, bemerkt sich genau das Maass der verbrauchten, und, weil man die Menge des darin gelösten Reagens kennt, schliesst man aus der Menge des gebrauchten Reagens auf den Gehalt der untersuchten Flüssigkeit an demjenigen Bestandtheil, der die Veränderungen durch die Probeflüssigkeit erfuhr. Man hat bei Ausführung einer solchen Gehaltsbestimmung also nur messend zu verfahren und nichts zu wägen.

Die Erscheinungen, welche durch Probeflüssigkeiten hervorgebracht werden, sind:

1. **Sättigung**, d. h. die Eigenschaften der Säuren werden durch Zusatz titrirter Lösungen basischer Körper und die der löslichen Basen (Alkalien) durch Zusatz titrirter Säuren aufgehoben.

2. **Fällungen.** Aus der Lösung eines zu prüfenden Körpers *a* wird

*) Es gehören die meisten Verfahrensarten, Gasgemenge zu zerlegen, strenggenommen hieher; die Fälle aber, wo zu technischem Zwecke Gase zu untersuchen (zu messen) sind, sind so wenige, dass zweckmässiger der dazu nöthige Apparat, so wie die Operationen an den betreffenden Orten angeführt werden.

durch Zusatz einer titrirten Flüssigkeit *b* so lange ein Niederschlag hervorgebracht, als noch *a* in Lösung, d. h. als noch *b* nicht in hinreichender Menge zugesetzt worden.

3. **Oxydationen** und **Reduktionen.** Ein Körper *a* in Auflösung wird durch Zusatz einer titrirten Lösung von *b* entweder oxydirt oder reduzirt. Es wird, um eine solche Veränderung vollständig hervorzubringen, eine gewisse Menge von *b* erfordert.

Es ist also bei diesen Analysen auf den Moment genau zu achten 1) wann die Sättigung, 2) wann die Fällung, 3) wann die Oxydation oder Reduktion vollständig eingetreten ist, wofür die Merkmale in den einzelnen Fällen angegeben sind. Nebst genauer Beobachtung dieses Momentes sind vorzugsweise noch 2 Aufgaben bei dieser Art Analyse zu lösen.

§ 9. 1. **Sorgfältige Herstellung der Titre- oder Probeflüssigkeiten,** die man auch Normalflüssigkeiten nennen kann. Dazu ist in den meisten Fällen ein möglichst genaues Abwägen gut getrockneter Substanz und Auflösen derselben, so dass das Ganze bei einer bestimmten normalen Temperatur ein gewisses Volumen misst, nothwendig. Vergl. unten Reagentien.

Man hat hiezu ausser der Waage und den Gewichten von erforderlicher Genauigkeit noch Messgefässe nöthig, um Verdünnungen, Lösungen und Mischungen der Reagentien in gefordertem Verhältniss vornehmen zu können. Hiezu braucht es Flaschen von 1, $^1/_2$ und $^1/_4$ Liter und kleinere von 200 und 100 CCentimeter Inhalt. Man sucht sich unter den Kochflaschen mit flachem Boden (wie Fig. 8 siehe oben Seite 7) solche aus, die von den betreffenden Voluminen Wasser so weit gefüllt werden, dass das Niveau desselben in den engern Theil des Halses zu stehen kommt. Um die Marke am Halse anzubringen, wird die leere und gut getrocknete Flasche auf die Waage gestellt und genau tarirt, dann eben so viele Gramme destillirtes Wasser eingefüllt, als sie Cubikcentimeter Flüssigkeit enthalten soll, also in die Literflasche 1000 Gramm. Die Abwägung dieser Wassermenge geschieht am besten dadurch, dass man neben die leere Flasche das Gewichtsstück legt und beides tarirt, dann letzteres wegnimmt und sein Gewicht genau mit Wasser ersetzt. Nun wird die Kugel eines Thermometers in die Flüssigkeit eingesenkt, diese bewegt und gleichzeitig durch Erwärmen oder Abkühlen mittelst Eintauchen in eine Schüssel mit kaltem oder warmem Wasser auf 14^0 C gebracht. Am Halse der Flasche hat man einen Papierstreifen aufgeklebt, auf diesen macht man, nachdem die Flasche auf einen horizontalen Tisch gestellt worden, mittelst eines Lineals einen scharfen horizontalen Strich genau im Niveau der Flüssigkeit. Nach dem Entleeren der Flasche wird dieser mittelst einer scharfen dreikantigen Feile auf das Glas über-

getragen. Fig. 16 giebt einen Begriff von der Form und dem Wasserstand einer solchen Messflasche.

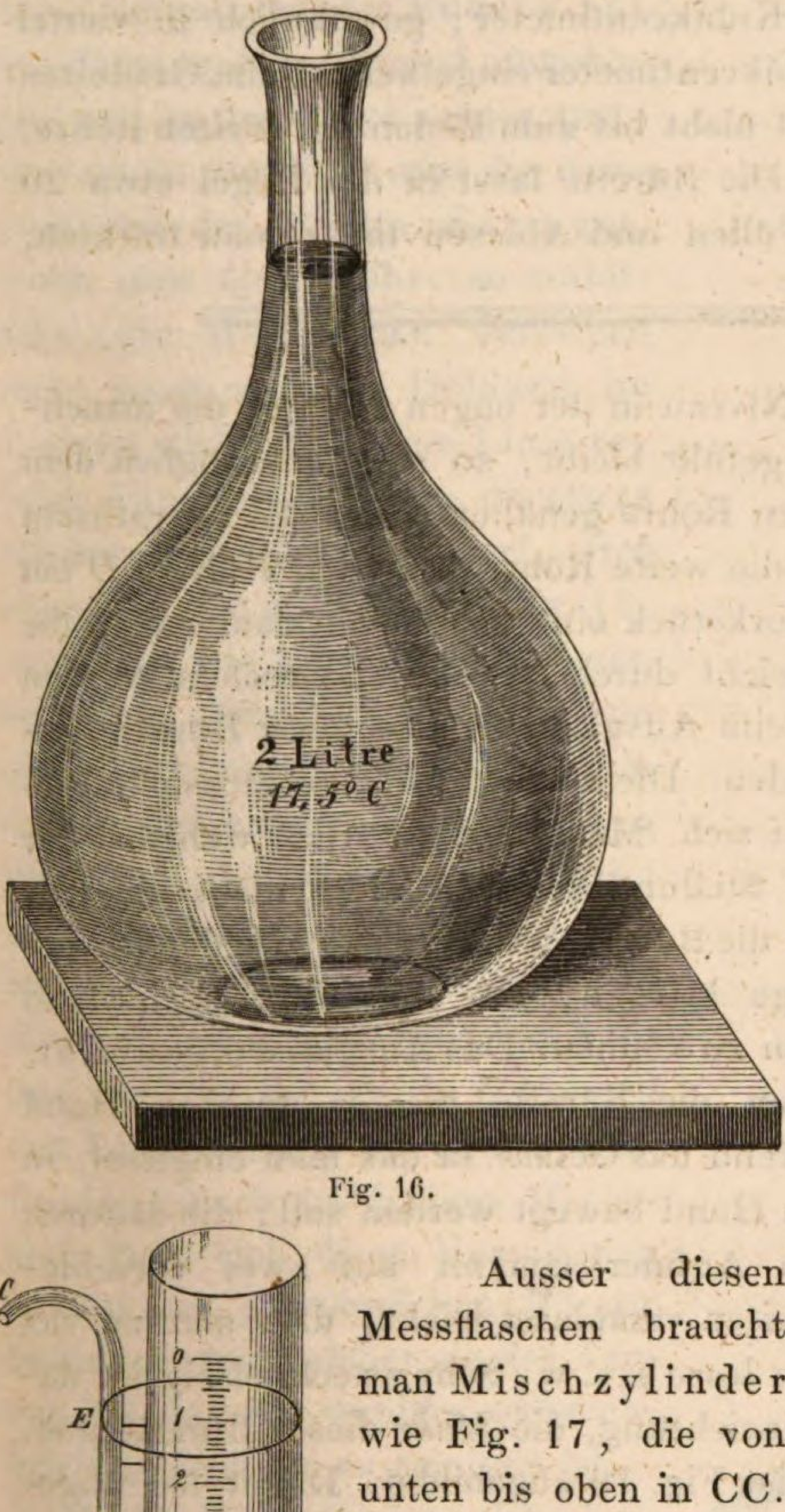


Fig. 16.

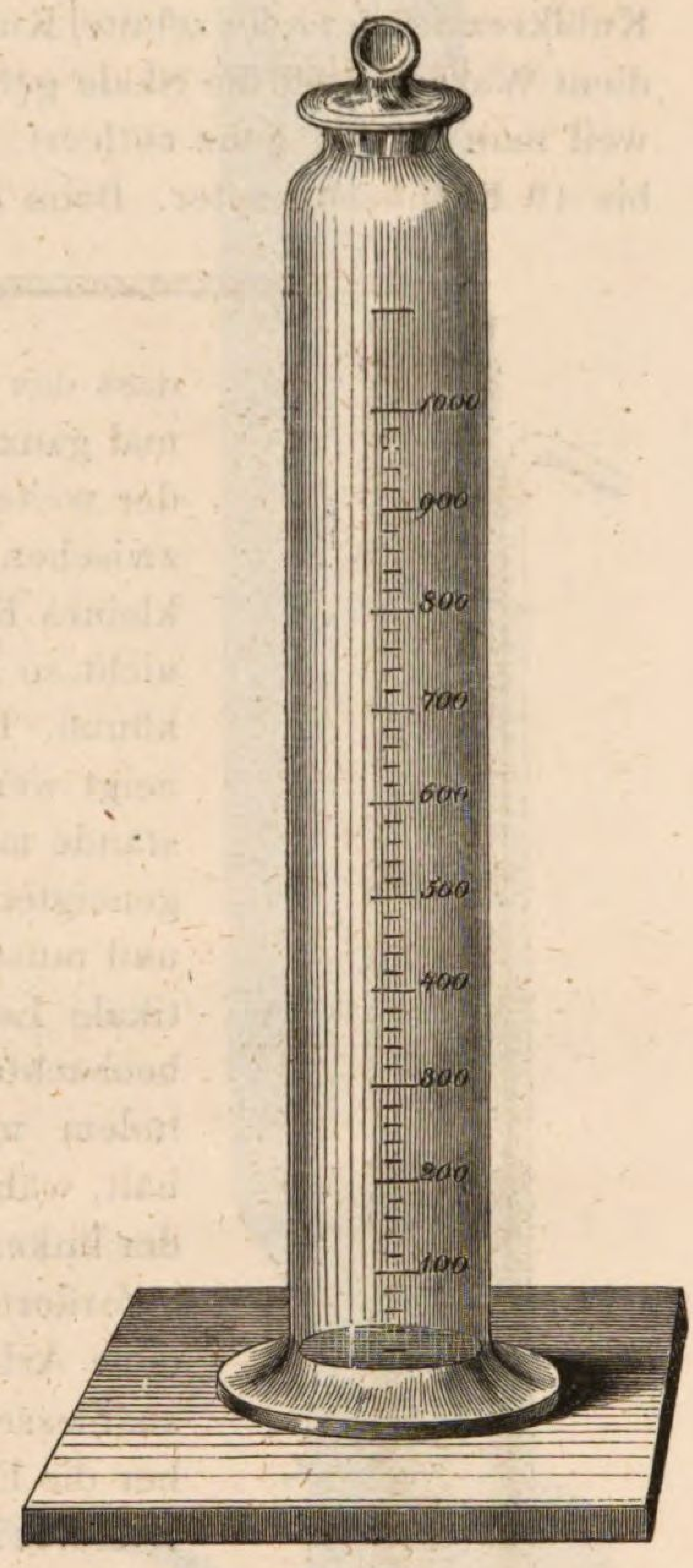


Fig. 17.

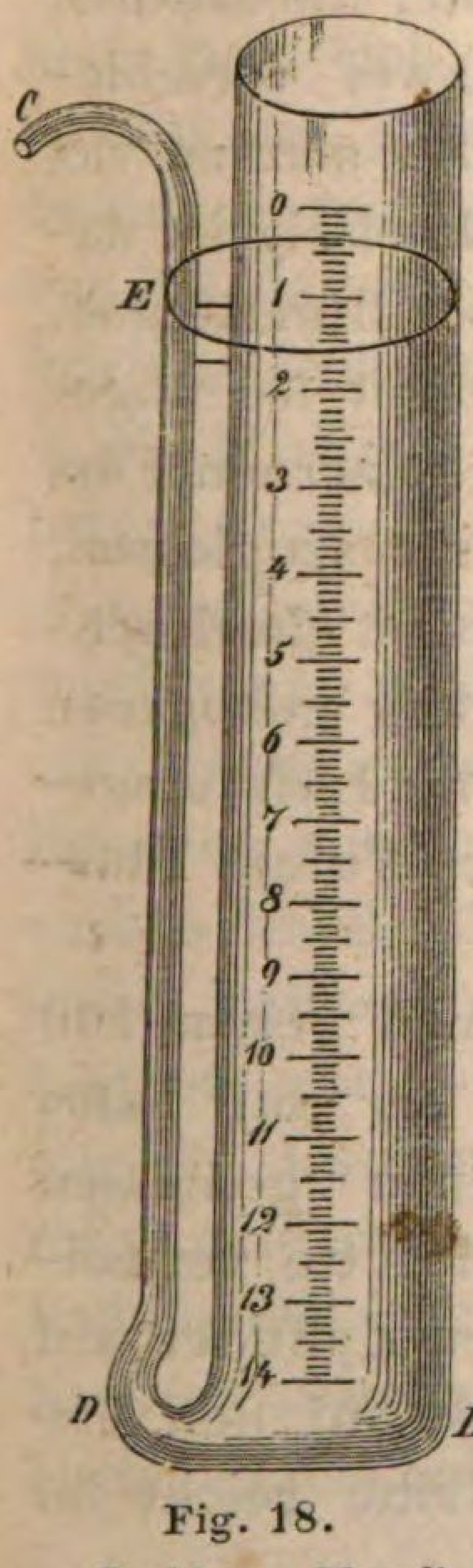


Fig. 18.

Ausser diesen Messflaschen braucht man Mischzylinder wie Fig. 17, die von unten bis oben in CC. bis zu 1 oder 2 Liter eingetheilt und mit Glaspfropf versehen sind.

2. Um bei Ausführung einer Gehaltsprobe abmessen zu können, wie viel von der Normalflüssigkeit gebraucht worden, sind vorzugsweise zwei Instrumente nöthig: die Bürette und die Pipette. Die Bürette. Diess zum tropfenweisen Ausgiessen und Abmessen geeignete Gefäss kommt in verschiedenen Construktionen vor. Eine der ältesten ist die von *Gay-Lussac*. Sie besteht (Fig. 18) aus einem weiteren *A B* und einem engeren Glasrohr *C D*, ersteres kalibrirt, letzteres oben bei *E* schnabelförmig zum leichteren Abfluss des tropfbaren Inhalts gebogen. Die Höhe und Weite ist veränderlich, je nach dem Inhalt,

den es aufnehmen soll. Dasselbe ist von oben nach unten im Metermaass kalibrirt und jedenfalls in halbe Kubikcentimeter, gewöhnlich in viertel Kubikcentimeter oder zehntel Kubikcentimeter eingetheilt. Beim Graduiren dient Wasser, und die Skale geht nicht bis zum Boden der weiten Röhre, weil man sie nie ganz entleert. Die Bürette fasst in der Regel etwa 20 bis 40 Kubikcentimeter. Beim Füllen und Ablesen muss man trachten,

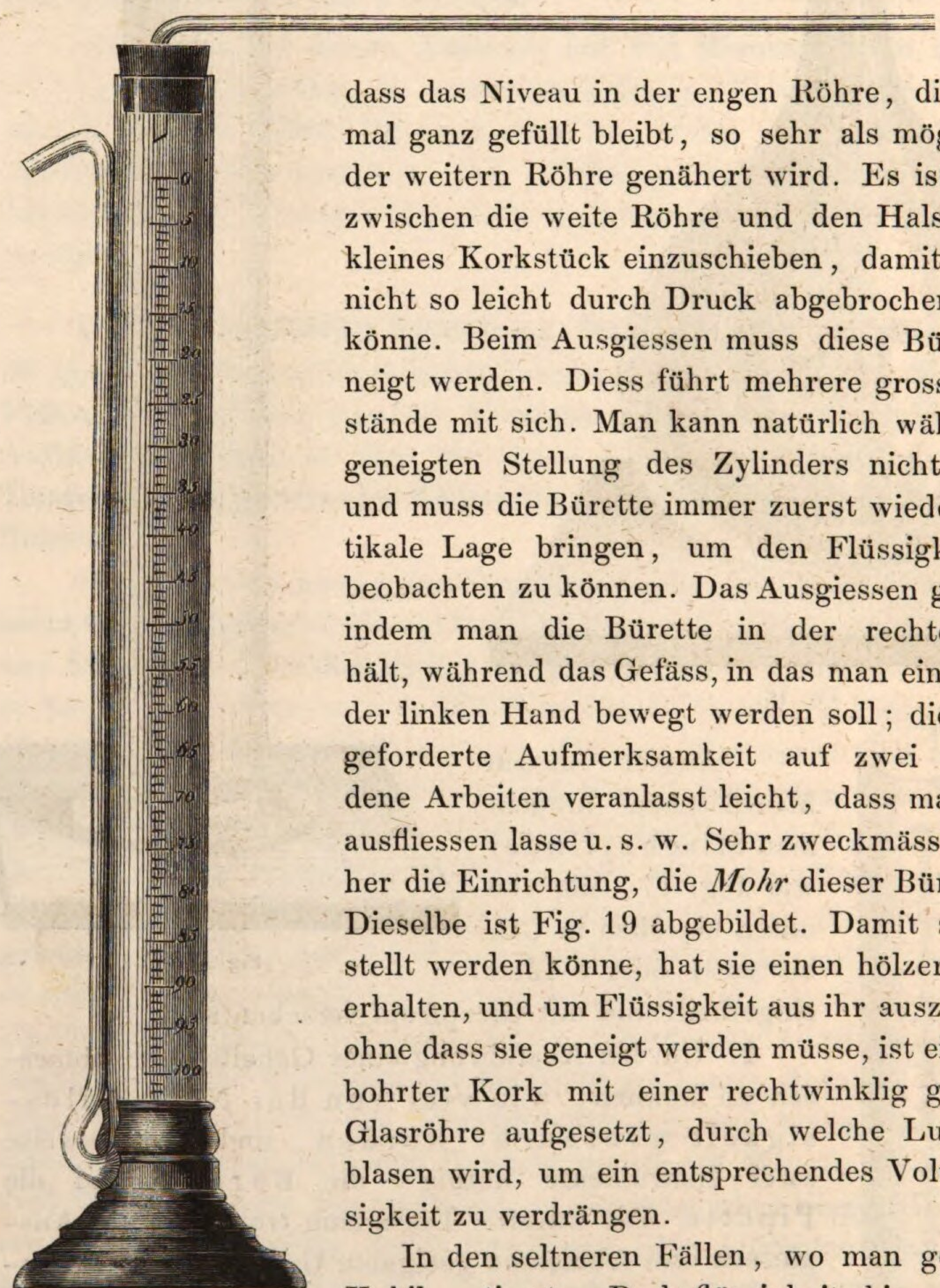


Fig. 19.

dass das Niveau in der engen Röhre, die manchmal ganz gefüllt bleibt, so sehr als möglich dem der weitern Röhre genähert wird. Es ist rathsam zwischen die weite Röhre und den Hals *C D* ein kleines Korkstück einzuschieben, damit derselbe nicht so leicht durch Druck abgebrochen werden könne. Beim Ausgiessen muss diese Bürette geneigt werden. Diess führt mehrere grosse Uebelstände mit sich. Man kann natürlich während der geneigten Stellung des Zylinders nicht ablesen, und muss die Bürette immer zuerst wieder in vertikale Lage bringen, um den Flüssigkeitsstand beobachten zu können. Das Ausgiessen geschieht, indem man die Bürette in der rechten Hand hält, während das Gefäss, in das man eingiesst, in der linken Hand bewegt werden soll; die dadurch geforderte Aufmerksamkeit auf zwei verschiedene Arbeiten veranlasst leicht, dass man zu viel ausfliessen lasse u. s. w. Sehr zweckmässig ist daher die Einrichtung, die *Mohr* dieser Bürette gab. Dieselbe ist Fig. 19 abgebildet. Damit sie abgestellt werden könne, hat sie einen hölzernen Fuss erhalten, und um Flüssigkeit aus ihr auszugiessen, ohne dass sie geneigt werden müsse, ist ein durchbohrter Kork mit einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre aufgesetzt, durch welche Luft eingeblasen wird, um ein entsprechendes Volum Flüssigkeit zu verdrängen.

In den seltneren Fällen, wo man gegen 100 Kubikcentimeter Probeflüssigkeit bis auf halbe oder viertel Kubikcentimeter genau gemessen braucht und gerne das wiederholte Füllen einer kleinen Bürette vermeidet, hilft man sich mit einem gewöhnlichen gut kalibrirten Zylinder auf folgende Art. Man setzt einen doppelt durchbohrten Kork auf den Zylinder und fügt in die Oeffnungen zwei Röhren: die eine reicht im

Zylinder bis an den Boden, und deren herausragendes Ende ist unter einem spitzen Winkel umgebogen und an der Spitze ausgezogen; sie vertritt den Hals oder die Ausgussröhre der Bürette. Es ist gut, wenn man diese Röhre so wählt, dass die Wandstärke derselben nicht gross und die Höhlung im Lichten nicht ganz eine Linie beträgt. Eine zweite Röhre, die etwas stärker und weiter sein darf, wird eingefügt wie die Röhre in Fig. 19, und dient wie jene zum Einblasen von Luft. Der Nullpunkt der von oben nach unten gehenden Skale soll so tief liegen, dass zwischen ihm und der untern Korkfläche noch wenigstens ½ Zoll bis 1 Zoll leerer Raum ist. Man füllt diesen Apparat durch Ansaugen von Luft und entleert ihn durch Einblasen von Luft, ähnlich wie eine Spritzflasche. Auch im kleinen Maassstab lässt sich diese Vorrichtung anstatt der gewöhnlichen Bürette brauchen, vor welcher sie den Vorzug hat, dass sie weniger zerbrechlich und leichter zu reinigen ist.

F. Mohr's Quetschhahnbürette zeichnet sich durch grosse Annehmlichkeiten vor den beschriebenen und andern im Obigen unerwähnt gelassenen Formen der Büretten aus, und sie hat desshalb auch schnell allgemeinen Eingang in die Laboratorien gefunden. Sie besteht aus einer zylindrischen 50—60 Centimeter langen Glasröhre, die von oben nach unten in Kubikcentimeter, halbe oder ⅕ Kubikcentimeter eingetheilt, oben eben abgeschnitten, unten aber

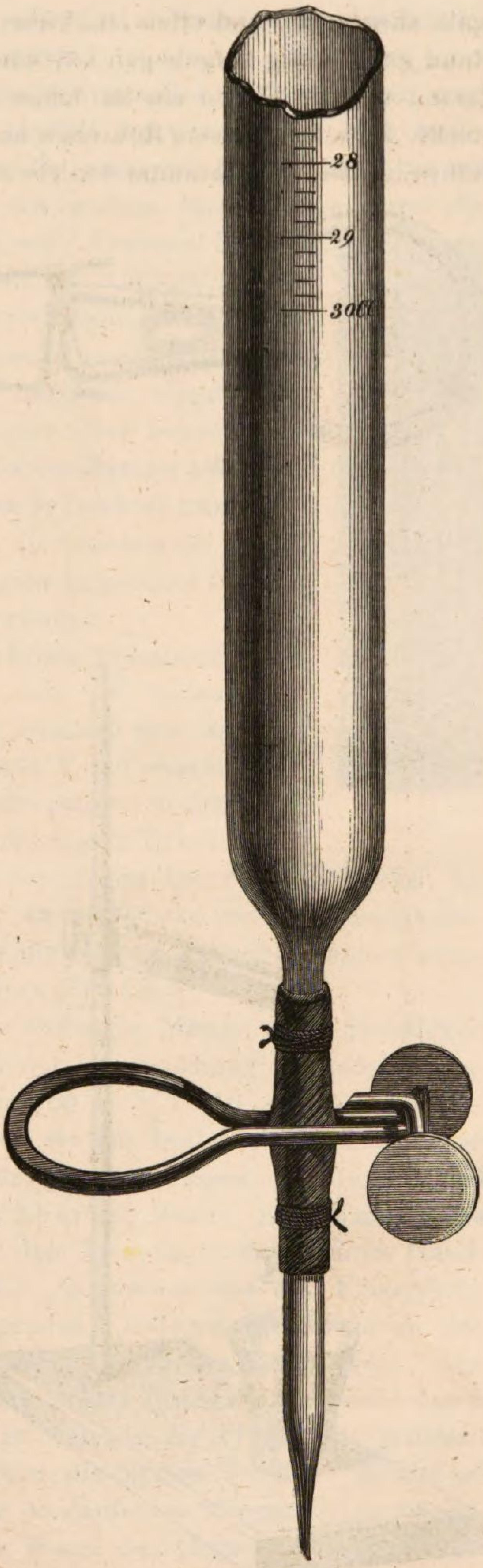


Fig. 20.

spitz ausgezogen und offen ist. Ueber das untere verjüngte Ende, dessen Rand ganz wenig aufgebogen ist, wird ein Kautschukrohr geschoben, in dessen unterer Hälfte ein zu feiner Spitze ausgezogenes Glasröhrchen steckt. Zwischen diesem Röhrchen und dem untern Rande der kalibrirten Röhre ist ein Zwischenraum von etwa $1/2$ Zoll, in welchem die Vorrichtung zum Zusammenpressen und Verschliessen der Kautschukröhre angebracht ist. Dieser charakteristische Theil des Apparates ist von dessen Erfinder Quetschhahn benannt worden. Er besteht aus einer Art Metallfederzange, zwischen deren Backen das Kautschukröhrchen eingeklemmt ist. Fig. 20 (S. 19) stellt das untere Ende einer Quetschhahnbürette, Fig. 21 den Quetschhahn und das Kautschukrohr, und zwar ersteren in geöffnetem Zustand und im Grundriss dar. Die letztere Abbildung macht hinlänglich deutlich, dass die Feder im ruhenden Zustand das Kautschukrohr schliesst, und dass das Oeffnen desselben durch einen Druck auf die Knöpfe am Vordertheil der beiden Backen bewirkt wird. Die Quetschhahnbürette wird in einem passenden Statif möglichst senkrecht aufgehängt. Der Fuss des Statifs (Fig. 22) ist ein flaches mit 3 Füssen versehenes Brett, auf welchem zweckmässig eine weisse Porzellan- oder Fayenceplatte befestigt ist, damit die Veränderungen, welche in der unter die Bürette gestellten zu prüfenden Flüssigkeit vor sich gehen, sich um so deutlicher von der Unterlage abheben. Beim Füllen der Bürette thut man gut bis über den Nullpunkt Flüssigkeit einzugiessen, dann durch

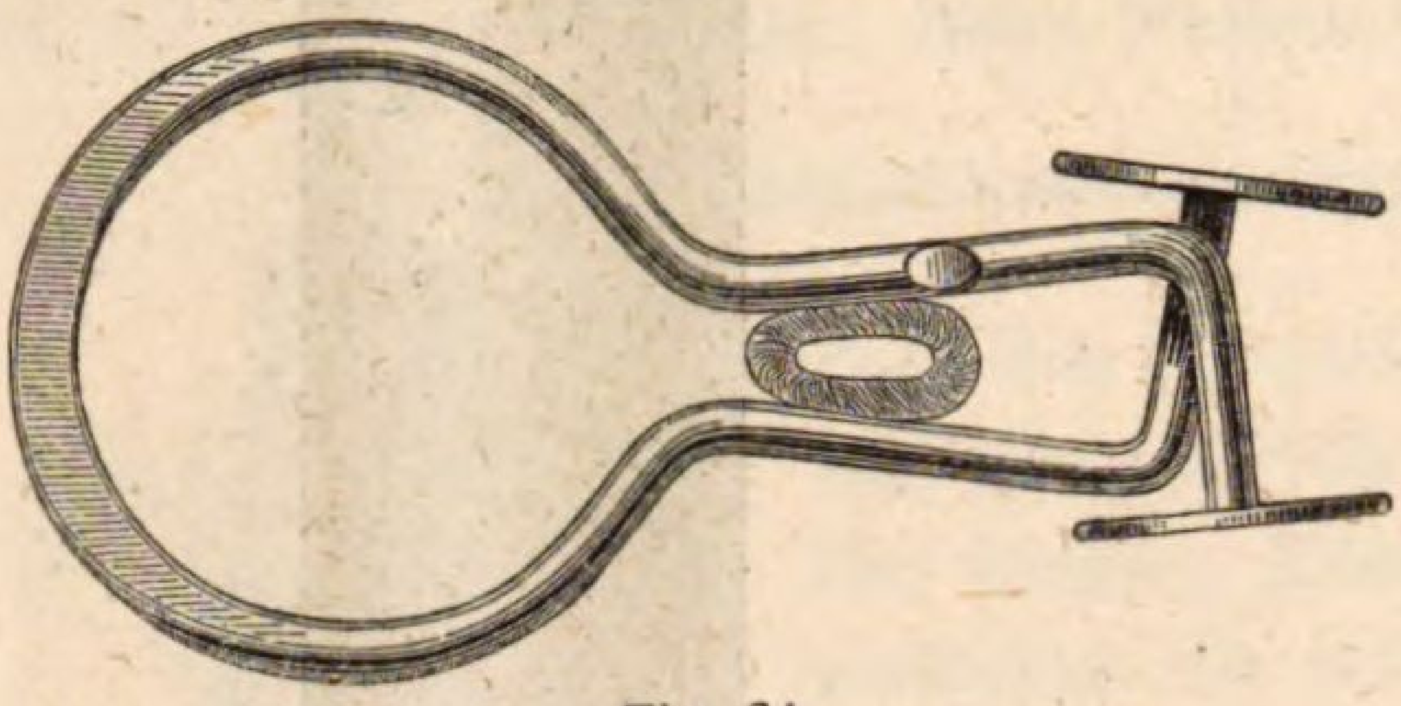


Fig. 21.

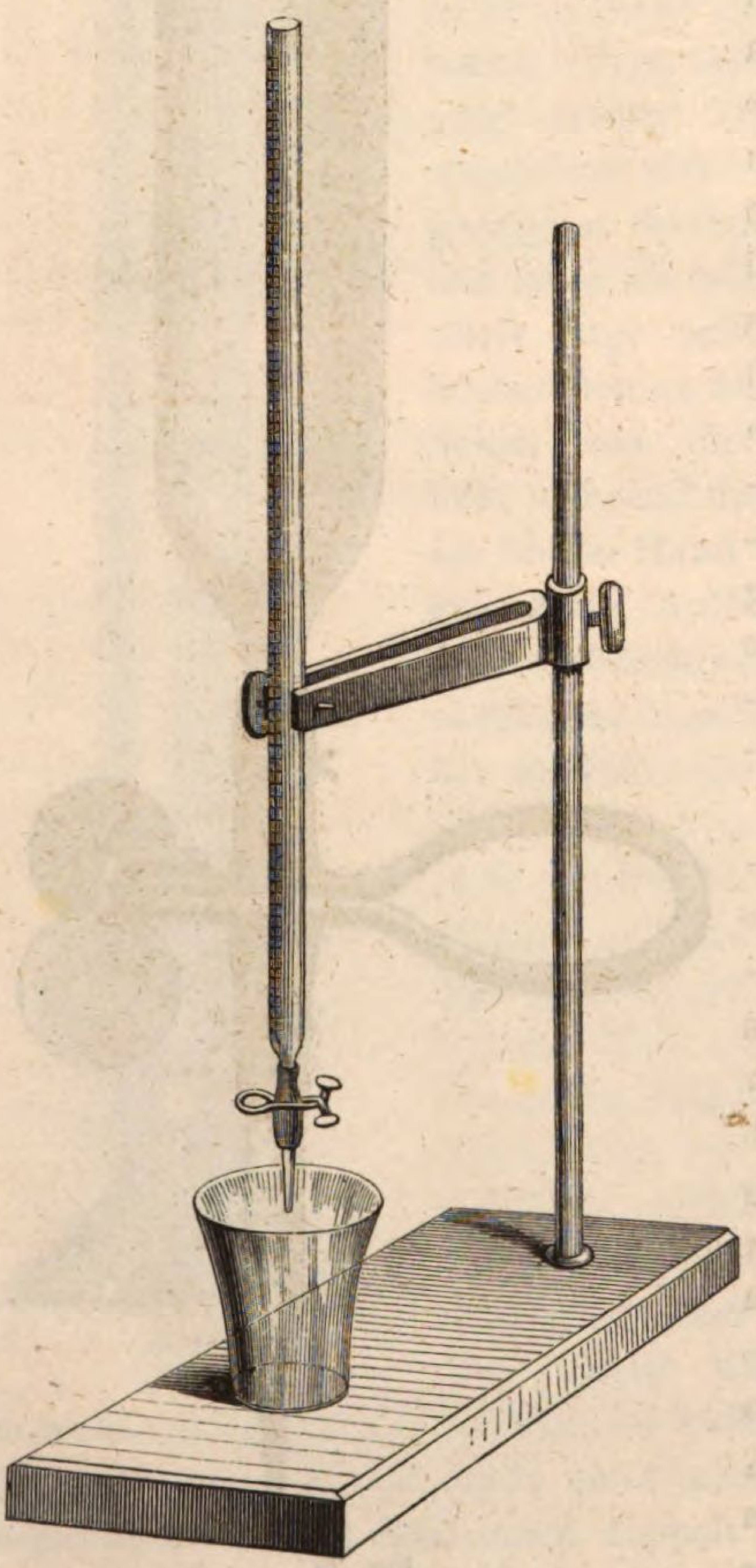


Fig. 22.

Oeffnen des Hahns wieder so viel ablaufen zu lassen, bis das Niveau derselben mit der 0-Marke zusammenfällt.

Das richtige Ablesen des Flüssigkeitsstandes in der Bürette wird etwas erschwert durch die concave Gestalt der Oberfläche. Man beobachtet am besten die tiefste Stelle der concaven Fläche, und um sie scharf genug zu sehen, hält man ein weisses Blatt Papier hinter die Stelle, an welcher abgelesen werden soll. *Erdmann* hat ein zweckmässiges Hülfsmittel zum genauen Ablesen ausgedacht. Es ist ein zylindrischer schwimmender Glaskörper (Fig. 23). Derselbe ist oben und unten geschlossen, hat rings um den weiten Theil eine deutliche ringförmige Marke, und ist unten mit etwas Quecksilber belastet, so dass er in der Flüssigkeit, die sich in der Bürette befindet, bis nahe an den Hals eintaucht. Man beobachtet nun nicht das Niveau der Flüssigkeit, sondern die Stellung der Marke an dem mit dem Flüssigkeitsniveau ganz in gleicher Distanz bleibenden und sich senkenden Schwimmer.

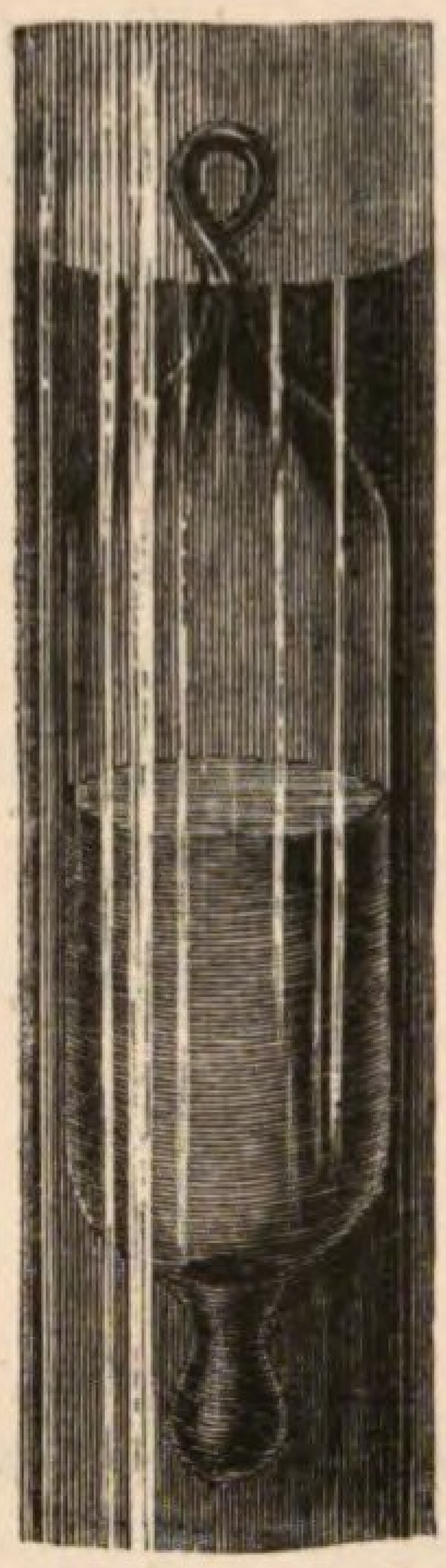


Fig. 23.

Nächst der Bürette ist ein wichtiges Messinstrument die Pipette, mittelst deren man sich viel Zeitaufwand ersparen kann. Es ist ein Röhrchen, unten in eine ziemlich feine Spitze ausgezogen, oben mit glattem und engem Rand versehen und für grössere Flüssigkeitsmengen in der Mitte der Spindel zu einer kugel- oder birnförmigen Erweiterung aufgeblasen. Ungefähr in der Mitte des Halses hat sie eine Marke, bis zu welcher gefüllt sie eine gewisse, an der Marke notirte Flüssigkeitsmenge fasst, oder sie ist ähnlich wie die Bürette kalibrirt. Erstere nennt *Mohr* »Vollpipette,« letztere »Messpipette.«

Die Pipetten dienen, um eine verlangte Menge einer Flüssigkeit genau gemessen auszuschöpfen und der Untersuchung zu unterwerfen. Man hat desswegen mehrere Pipetten von 1, 2, 5, 10, 20, 50, 100 Kubikcentimeter Inhalt. Gefüllt werden sie am besten durch Eintauchen der Spitze in die aufzunehmende Flüssigkeit, Anlegen des Mundes und Aufsaugen der Flüssigkeit bis etwas über die Marke, Zurückziehen des Mundes und rasches Schliessen mit dem Zeigefinger der rechten Hand, in welcher man das Instrument hält, Ausziehen aus der Flüssigkeit, Abtropfenlassen des aussen Anhängenden, Anlegen der Spitze an den Gefässrand, Oeffnen der Mündung durch Lüften des Zeigefingers, Abtropfenlassen des Inhalts bis zur Marke. Das Entleeren geschieht durch Hinüberbringen über das Gefäss, in welches die Flüssigkeit gebracht werden soll, und Auslaufenlassen. Um die letzten Tropfen, welche an der Spitze der Pipette adhäriren, zum Auslaufen zu bringen, ist es zweckmässig, diese Spitze an die innere Wand des Gefässes anzulegen, in welches man die Flüssigkeit füllen will. Die Messpipetten sind gewöhnlich

von zylindrischer Form, oben und unten etwas verengt. Die Vollpipetten haben Gestalten wie Fig. 24, 25, 26.

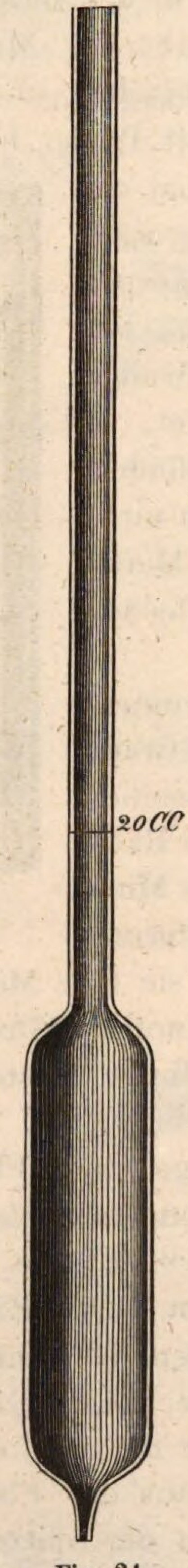


Fig. 24.



Fig. 25.

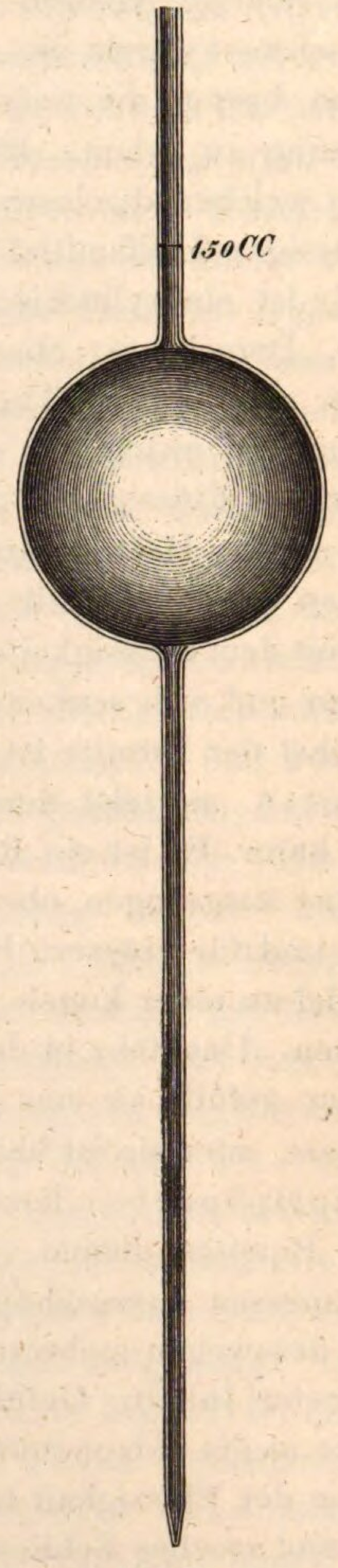


Fig. 26.

Einige im Vorhergehenden nicht ausdrücklich genannte Hülfsgeräthschaften sind: Bechergläser, Glasstäbe, Retortenhalter, Filtrirgestelle, Mörser und andere weniger wichtige Dinge. Ferner sind einige Geräthschaften nöthig, die aber nur bei einzelnen Arbeiten vorkommen und desswegen an den betreffenden Orten erwähnt und beschrieben sind.

II. Kapitel.

Von den Reagentien, ihrer Bereitung und Anwendung.

§ 10. Unter Reagens versteht man einen Körper, der, mit einem andern zusammengebracht, deutliche Veränderungen hervorbringt, aus welchen auf die Natur des letztern oder wenigstens einer Gruppe, in welche er gehört, geschlossen werden kann. Man kann dieselben eintheilen in a) Löthrohrreagentien, b) Reagentien für qualitative Analyse auf nassem Wege und die quantitative Gewichtsanalyse, c) Probeflüssigkeiten für die Titriranalyse.

Ueber die Prüfung der Reagentien auf ihre Aechtheit und Reinheit ist in diesem Kapitel desshalb nichts erwähnt, weil davon in den nachfolgenden Kapiteln bei den Prüfungsmethoden der einfachen Stoffe, Säuren, Basen und Salze ausführlicher die Rede sein wird. Es soll eine genaue Prüfung der Reagentien in keinem Falle unterlassen werden.

a. Löthrohrreagentien.

§ 11. Diess sind vorzüglich:

1. **Borax** ($NaO, 2 BO_3 + 10 aq$). Derselbe wird (wenn er sehr unrein ist) durch Auflösen und Umkrystallisiren vorher gereinigt, durch Erhitzen in einem Tiegel von seinem Krystallwasser befreit, die weisse aufgeblähte Masse gepulvert und in einem wohlverkorkten Glase aufbewahrt. Dient besonders am Oehr des Platindrahtes, das man befeuchtet in das Pulver taucht und erhitzt, so dass die Masse schmilzt und hängen bleibt, was man, wenn das Oehr noch nicht gefüllt ist, wiederholt. Die zu prüfende Substanz wird erst, wenn die Boraxprobe klar und farblos ist, durch Betupfen daran gebracht und durch erneuertes Blasen mit der Perle vereinigt.

2. **Soda** (NaO, CO_2). Es muss die käufliche Soda gereinigt werden, wozu gewöhnlich Auflösen und Krystallisiren hinreicht, das wässrige Salz wird in einem Tiegel entwässert und in gepulvertem Zustande aufbewahrt. Dient am Platindraht, im Platinlöffel und auf Kohle als Auflösungs-, Schmelz- und reduktionsförderndes Mittel.

3. **Phosphorsalz** ($PO_5, NaO, NH_4O, HO + 8 aq$) käuflich. Eine Probe wird zuerst auf dem Löffel geschmolzen, alsdann das Oehr des Platindrahtes eingetaucht, weil es, frisch an den Draht kommend, beim ersten Erhitzen, ehe sein Wasser und Ammoniak entwichen, leicht abtropft. Die zu untersuchende Probe wird durch Eintauchen der fertigen Perle an diese befestigt.

4. **Salpetersaures Kobaltoxydul** (CoO, NO_5). Eine reine Lösung dieses Salzes, am besten in einem Gläschen mit Glaspfropf, der nach

innen verlängert ist, aufbewahrt. Die Spitze des Pfropfes taucht in die Flüssigkeit, und beim Herausnehmen desselben haftet ein Tropfen daran, der auf die Probe gebracht und mit derselben der Flamme ausgesetzt wird. Für die geringe Menge, die man von dem Salze gebraucht, ist es am passendsten, sich reines Kobaltoxydul zu verschaffen und dasselbe in Salpetersäure zu lösen.

Ferner braucht man Lacmus- und Curcuma-Papier (siehe unten: Prüfungen auf nassem Wege).

In der Regel reicht man mit den genannten Reagentien aus, zuweilen sind förderlich Cyankalium (KaCy), doppelt schwefelsaures Kali ($2 SO_3$, KaO, HO), Fluornatrium (NaFl), welche man sich, rein dargestellt im Handel verschaffen kann.

b. Reagentien für qualitative Analyse auf nassem Wege und für die quantitative Gewichtsanalyse.

§ 12. 1. **Destillirtes Wasser** (HO). Bei der Destillation, am besten aus einer kupfernen Blase mit Zinnhelm und Kühlrohr, wird die zuerst übergehende Flüssigkeit, etwa $1/_{10}$ der ganzen Wassermenge (da sie oft gasförmige Beimengungen und Unreinigkeiten des Apparats enthält), beseitigt, und gegen das Ende der Destillation etwa $1/_5$ des ganzen Gewichts (das bei Gehalt an organischen Stoffen leicht brenzlich wird) zurückgelassen. Reines Regen- oder Schneewasser kann anstatt des destillirten Wassers in vielen Fällen dienen.

2. **Weingeist** ($C_4H_5O + HO$) wird mit verschiedenem Wassergehalt und in einigen Fällen im wasserfreien Zustande gebraucht; die Angaben über die nöthige Stärke finden sich bei den einzelnen Fällen seiner Anwendung.

3. **Aether, Schwefeläther** (C_4H_5O); der käufliche ist gewöhnlich hinlänglich rein, muss gut verschlossen, und beim Oeffnen vor der Nähe des Feuers bewahrt werden.

4. Die **Chlorwasserstoffsäure. Salzsäure** (HCl) braucht man selten im konzentrirtesten Zustande, und man kann sich dieselbe leicht durch Umdestilliren (Rektifikation) der käuflichen rohen Salzsäure bereiten. Dazu dient eine Glasretorte mit einer weiten Vorlage, die, in kaltem Wasser liegend und in ein feuchtes Tuch gehüllt, durch auftropfendes Wasser kalt erhalten wird. Man muss:

1) etwas Kochsalz der Säure in der Retorte zusetzen (dadurch wird Schwefelsäure, die zuweilen vorkömmt, gebunden und Salzsäure frei);
2) wird fein geriebener Braunstein mit ein wenig der rohen Salzsäure übergossen, und von der gebildeten braunen Flüssigkeit (wässriges Manganchlorid) zu der Salzsäure, die man rektificiren

will, hinzugesetzt, um schweflige Säure in Schwefelsäure zu verwandeln;

3) wird, wenn freies Chlor vorhanden oder durch Zusatz von zu vielem Manganchlorid sich solches bilden sollte, das nach begonnener Erhitzung zuerst übergehende besonders aufgefangen und beseitigt, das Chlor ist darin enthalten;

4) wird in die Vorlage etwa $^1/_5$ vom Gewicht der rohen Säure destillirtes Wasser gebracht.

Reine Salzsäure ist leicht käuflich zu erhalten.

5. **Salpetersäure** (NO_5, HO). Es kann käufliche Salpetersäure, mit etwas salpetersaurer Silberlösung so lange versetzt, bis sich kein weisser Niederschlag mehr bildet, in eine Retorte gegossen, und daraus bis auf einen geringen Rückstand destillirt und das Destillat in einer geräumigen, gut gekühlten Vorlage aufgefangen werden. Gewöhnlich braucht man sie von 1,2 spez. Gewicht.

6. **Königswasser.** Ein Gemisch von reiner Salpetersäure, 1 Theil in der oben angegebenen Stärke, mit 4 Theilen Salzsäure.

7. **Schwefelsäure** (SO_3 HO). Für sehr viele Fälle reicht die käufliche englische Schwefelsäure aus, daneben aber ist gut, etwas ganz reine Säure im Vorrath zu haben.

Die gewöhnliche englische Schwefelsäure enthält manchfache Verunreinigungen, von welchen sie nur durch Umdestilliren befreit werden kann. Weil aber der Kochpunkt der Schwefelsäure sehr hoch liegt, und bei der Destillation die Flüssigkeit stark stösst, wird nothwendig, dass man Platinabfälle oder Quarzkörner oder Irid-Osminkörner auf den Boden der Retorte bringe und die Heizeinrichtung so treffe, dass die Retorte mehr an den Wänden als am Boden erhitzt werde. Dieser Umstände wegen ist es vorzuziehen, sich reine umdestillirte Schwefelsäure, die ebenfalls käuflich zu haben ist, zu verschaffen. Beim Verdünnen derselben mit Wasser wird die Säure in das destillirte Wasser (nicht umgekehrt) in einem sehr dünnen Strahl unter Umrühren eingegossen.

8. **Schwefelwasserstoff Hydrothionsäure** (HS).

a. Das Gas.

Schwefeleisen in erbsengrossen Stücken (erhaltbar durch Eintragen eines innigen Gemisches aus 5 Schwefelblumen mit 8 Eisenfeile in einen glühenden Tiegel, der, bis die Massen verglüht haben, bedeckt erhalten wird, Entleeren, Verkleinern, Aufbewahren) wird in den Kolben *a* Fig. 27 (S. 26) gebracht, mit Wasser übergossen und durch eine Trichterröhre *b* koncentrirte englische Schwefelsäure zugesetzt. Es erfolgt Erwärmung und Entwicklung des Gases, das zweckmässig durch ein kleines Gefäss mit Wasser *c* geleitet wird, um es von Unreinigkeiten zu befreien.

b. Der wässrige Schwefelwasserstoff. Schwefelwasserstoffwasser.

Man leitet das Gas in Gläser, die etwa $^2/_3$ mit destillirtem Wasser gefüllt sind, wechselt sie oft und schüttelt sie, damit das im wasserleeren

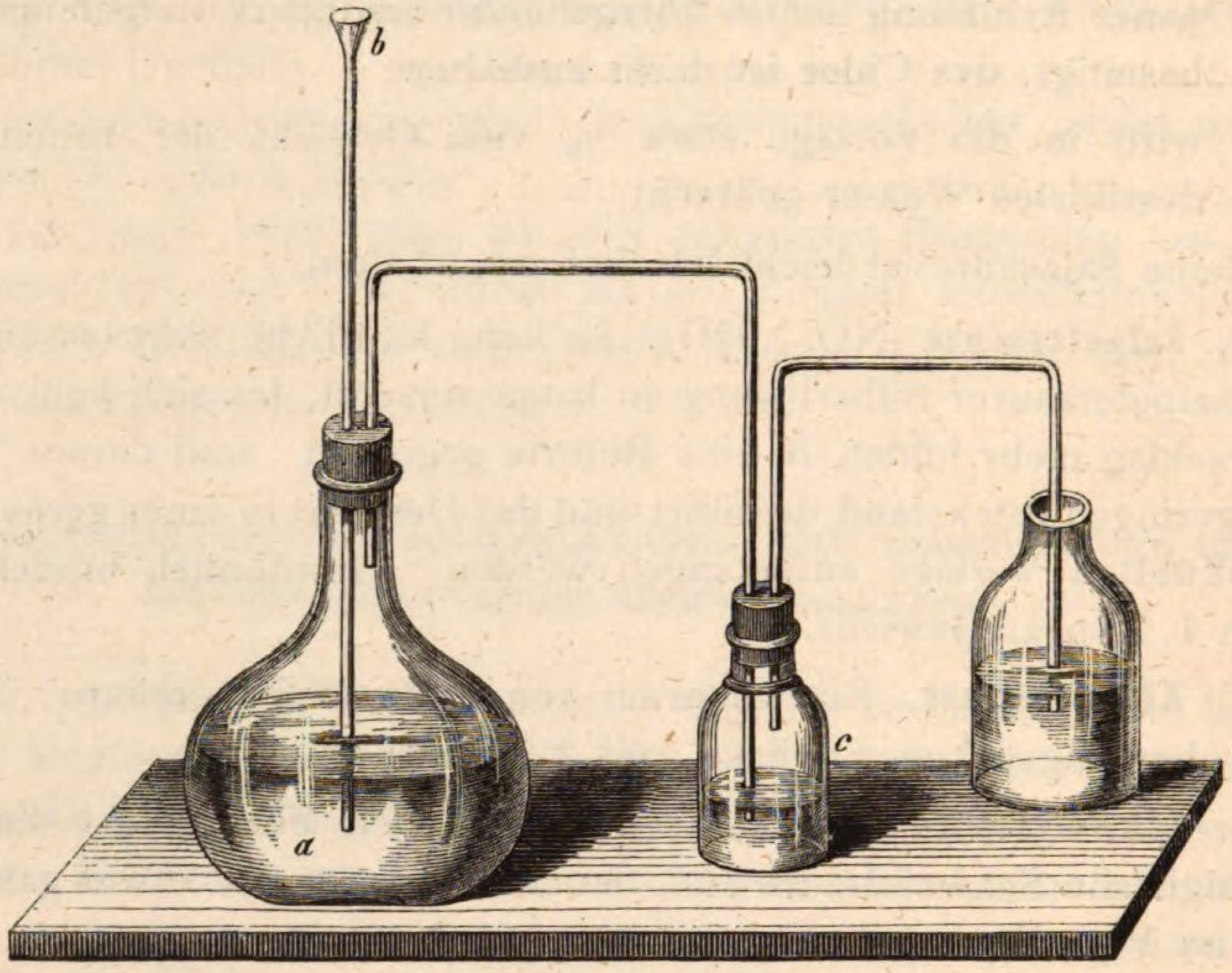


Fig. 27.

Raum angehäufte Gas noch verschluckt werde, und stellt sie so oft wieder unter den Gasstrom, bis das Wasser gesättigt ist und sehr stark nach Schwefelwasserstoff riecht. Man muss es sehr gut verstopft aufbewahren, weil das Gas durch Luftberührung sich schnell zersetzt.

9. **Essigsäure** ($C_4H_3O_3$, HO). Man thut am besten, sich käufliche Essigsäure zu nehmen, und sie, im Fall sie unrein ist, umzudestilliren.

10. **Kleesäure,** Oxalsäure (C_2O_3, HO). Die käufliche wird geprüft und trocken aufbewahrt; man braucht sie zuweilen zugleich mit etwas Ammoniak.

11. **Weinsäure** ($C_8H_4O_{10}$, 2HO). Käuflich zu haben.

12. **Aetzkali,** Kalilauge (KaO, HO + aq).

Man kann dasselbe sich leicht bereiten, indem man 1 Theil reines kohlensaures Kali (sieh diess Salz, ebenfalls ein Reagens) mit 12 Theilen Wasser in einem bedeckten, blanken, eisernen Geschirr kocht und während des Kochens allmälig einen Kalkbrei eingiesst, aus $^2/_3$ Theilen gebranntem Kalk und 3 Theilen Wasser, bis nach dem Ruhigabsitzenlassen des weissen kohlensauren Kalks die klare Lauge mit Säuren nicht mehr braust und mit Kalkwasser keine Trübung mehr erzeugt. Die klare Lauge wird mit einem Heber abgenommen und in einem blanken eisernen Gefäss rasch eingekocht, bis sie ein spezifisches Gewicht von 1,3 hat, dann auf Flaschen mit Glaspfropf, um welchen man einen Papierstreif windet, gefüllt.

Man kann indess auch festes käufliches Aetzkali in Wasser lösen.

13. **Aetznatron**, Natronlauge (NaO, HO + aq).

Dient in den meisten Fällen anstatt der Kalilauge, ist wohlfeiler rein darzustellen als jene.

Man löst 3 Theile krystallisirtes kohlensaures Natron in 18 Theilen destillirtem Wasser, und setzt Kalkbrei aus 1 Theil gebranntem Kalk und 3 Theilen Wasser zu. Man kann in einem bedeckten eisernen Gefäss kochen, oder in einer Glasflasche die Mischung bei gewöhnlicher Temperatur machen, einige Tage unter öfterem Schütteln stehen lassen, prüfen, wie bei Aetzkali angegeben, ob die Zerlegung vollständig erfolgt ist, und auf Glasflaschen abgiessen.

Auch festes Aetznatron (am besten kauft man dasselbe) dient zuweilen als Reagens.

14. **Ammoniak**, wässriges Aetzammoniak, Salmiakgeist (NH_4O + aq).

Man mischt in einem Glaskolben *a* (Fig. 28) 1 Theil Salmiakpulver recht genau mit einer Kalkmilch aus 1 Theil Kalk und 3 Theilen Wasser,

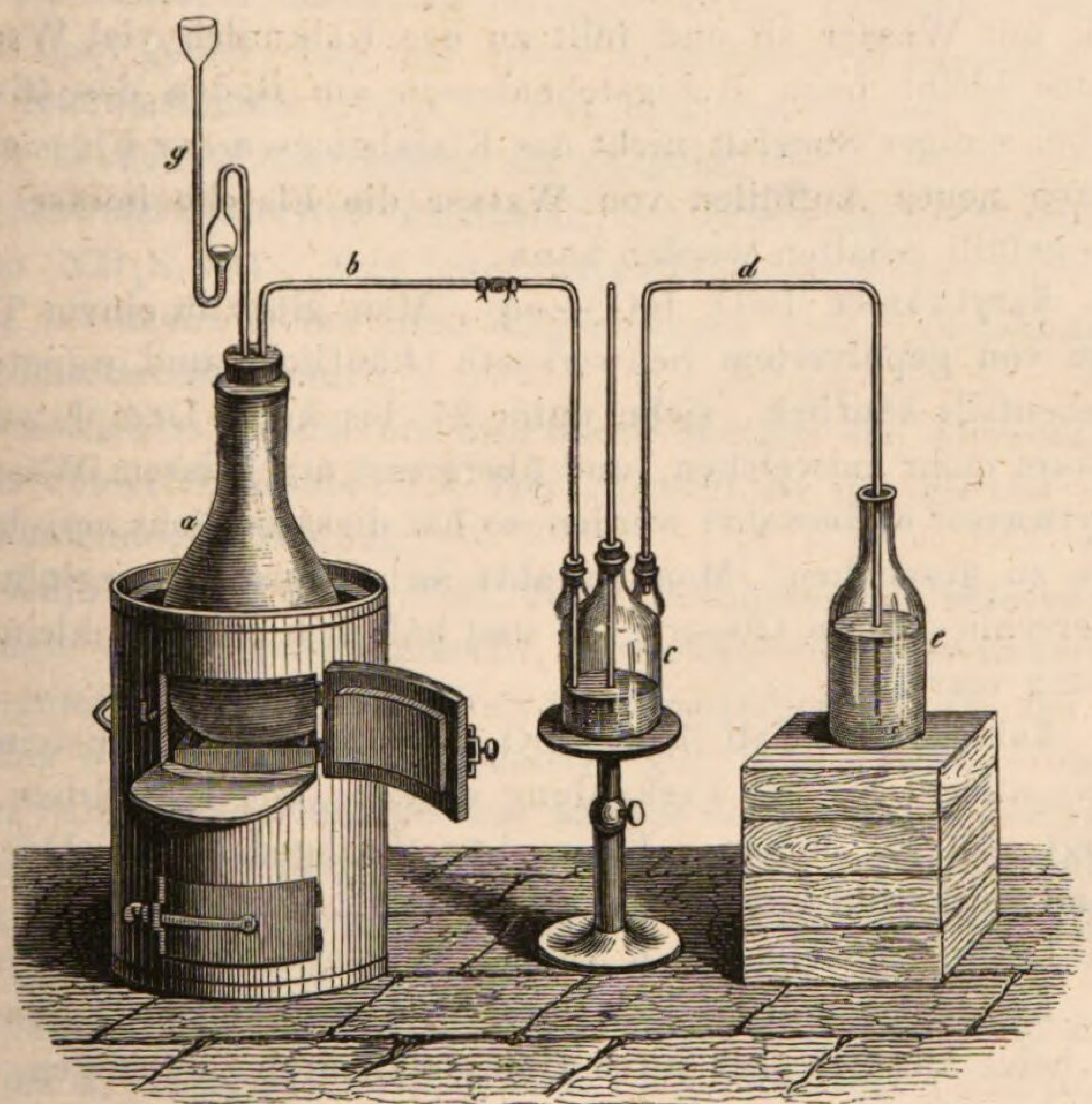


Fig. 28.

verbindet ihn mittelst eines durchbohrten Korks mit einem gläsernen Gasentwicklungsrohr *b*, das in das Waschgläschen *c* reicht; hier werden mitgerissene Verunreinigungen in wenig eingefülltem Wasser zurückgehalten; *c* ist eine dreihalsige Woulf'sche Flasche, in deren Hälsen 3

Röhren eingesetzt sind, die Röhre *b*, die *d*, die in die eigentliche Vorlage *e* führt, und dort bis nahe an den Boden reicht, und *f* eine senkrechte Röhre, vermittelst der der Apparat zugleich eine Sicherheitsvorrichtung wird, die verhindert, dass beim Aufhören des Feuerns das Wasser aus *e* nach *c* zurücksteigt. Damit die Flüssigkeit aus *c* nicht nach *a* zurücksteigt, ist auf der Entwicklungsflasche *a* die Sicherheitsröhre *g* angesetzt. Der Kolben *a* wird in einem Sandbad auf einen Ofen mit Kohlenfeuer gesetzt; die Vorlage *e*, äusserlich kalt erhalten, enthält doppelt so viel Wasser als man Salmiak angewendet. Die Flüssigkeit soll ein spezifisches Gewicht von 0,93 haben.

Wenn man käufliche Ammoniakflüssigkeit hat, die weiter keine Verunreinigung enthält, als dass das Gas anstatt in destillirtem, in gewöhnlichem Brunnenwasser aufgefangen wurde, so kann man diese sehr leicht umdestilliren, indem man sie in einem Kolben mit Glasrohr kocht und das entweichende Gas in etwa $^3/_4$ so viel Wasser als die Ammoniakflüssigkeit wiegt, unter äusserer Abkühlung in einem Glase auffängt.

15. **Kalkwasser** ($CaO, HO + aq$). Man löscht ein Stückchen reinen Aetzkalk mit Wasser ab und füllt zu der Kalkmilch viel Wasser zu; Ungelöstes bleibt beim Ruhigstehenlassen am Boden des Glases und hindert bei einiger Sorgfalt nicht das Klarabgiessen der Flüssigkeit, so dass durch neues Auffüllen von Wasser die Flasche immer mit dem Reagens gefüllt erhalten werden kann.

16. **Barytwasser** ($BaO, HO + aq$). Man glüht in einem Tiegel ein Gemenge von gepulvertem Schwerspath (käuflich) und salpetersaurem Baryt (ebenfalls käuflich, siehe unter 27) bis keine Dämpfe von salpetriger Säure mehr entweichen, und übergiesst mit heissem Wasser. Soll das Barytwasser aufbewahrt werden, so hat diess in dicht verschlossenen Gefässen zu geschehen. Man bewahrt sich besser das geglühte Pulver in gut verschliessbaren Gläsern auf und hält sich nur eine kleine Menge der Lösung vorräthig.

17. **Kohlensaures Kali** (KaO, CO_2). Gereinigter Weinstein wird in einem Eisentiegel bis zur Verkohlung erhitzt, mit destillirtem Wasser ausgelaugt, filtrirt, in einer Eisenschüssel abgedampft. Der trockne Rückstand wird wohlverschlossen aufbewahrt.

Die Lösung desselben in 6 Theilen Wasser dient als Reagens.

18. **Einfach** und **doppelt chromsaures Kali** (KaO, CrO_3) und ($KaO, 2CrO_3$), beide käuflich, oft durch Umkrystallisiren zu reinigen, werden, in zehnfacher Wassermenge gelöst, als Reagentien gebraucht.

19. **Einfach** und **doppelt weinsaures Kali** ($2KaO, C_8H_4O_{10}$) ($KaO, HO, C_8H_4O_{10}$); die käuflichen werden geprüft, und wenn sie rein befunden wurden, trocken aufbewahrt.

20. **Essigsaures Kali** ($KaO, C_4H_3O_3 + 6aq$). Man setzt zu reinem kohlensauren Kali so lange Essigsäure, bis kein Aufbrausen mehr er-

folgt, filtrirt, wenn nöthig, und dampft bei gelinder Wärme zur Krystallisation ein. Die Krystalle werden getrocknet und aufbewahrt.

21. **Metaantimonsaures Kali, Antimonsaures Kali** (KaO, $SbO_5 + 5aq$). Man stellt sich diess Salz am einfachsten dar, indem man das sogenannte *Antimonium diaphoreticum ablutum* längere Zeit mit vielem Wasser kocht und den gelösten Theil aufbewahrt. Es ist zweckdienlich, nicht grosse Vorräthe des Salzes zu halten, da es sich zersetzt.

22. **Kohlensaures Natron** (NaO, CO_2) dient oft anstatt des entsprechenden Kalisalzes (in einzelnen Fällen ist das doppelt kohlensaure Natron nöthig). Soda wird gelöst, und durch Umkrystallisiren lassen sich die verunreinigenden Bestandtheile entfernen. Ein Theil der Krystalle, in ungefähr 4 Theilen Wasser gelöst, dient als Reagens.

23. **Phosphorsaures Natron** (2NaO, HO, $PO_5 + 24aq$). Man löst das käufliche Salz in destillirtem Wasser, dampft langsam zur Krystallisation, sammelt die Krystalle, prüft sie, und verwendet sie, in 10 Theilen Wasser gelöst, als Reagens.

24. **Kohlensaures Ammoniak** (NH_4O, CO_2), käuflich, wird in 4 Theilen Wasser gelöst, dem man etwas Aetzammoniak zugesetzt hat.

25. **Chlorammonium** (NH_4Cl). Der käufliche Salmiak wird geprüft, dient, in 6 Theilen Wasser gelöst, als Reagens.

26. **Schwefelwasserstoff-Ammoniak**, Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium (NH_4S, SH). Man leitet Schwefelwasserstoffgas durch Aetzammoniak, bis davon nichts mehr aufgenommen wird. Die Lösung wird wohlverschlossen aufbewahrt.

Zuweilen lässt es sich ersetzen durch Mengen von Ammoniak und wässrigem Schwefelwasserstoff. Der Apparat ist der gleiche wie für Schwefelwasserstoffdarstellung.

27. **Salpetersaurer Baryt** (BaO, NO_5). Käufliches Chlorbaryum wird in destillirtem Wasser gelöst, gekocht, Auflösung von kohlensaurem Ammoniak zugesetzt, bis die Flüssigkeit Curcumapapier bräunt, der weisse Niederschlag auf dem Filter gesammelt, gut ausgewaschen, dann mit verdünnter Salpetersäure übergossen, so dass die Lösung vollständig ist, aber nur schwach sauer reagirt, nun abgedampft und krystallisiren lassen. Die Krystalle werden getrocknet aufbewahrt. Lösung in etwa 10 Theilen Wasser.

28. **Chlorbaryum** (BaCl). Das käufliche wird gelöst und umkrystallisirt, die Krystalle in 8—10 Theilen reinen Wassers gelöst und aufbewahrt.

29. **Essigsaurer Baryt** (BaO, $C_4H_3O_3$). Der kohlensaure Baryt wird mit reiner Essigsäure gelöst, zum Krystallisiren abgedampft. Die Krystalle, in etwa 10 Theilen in Wasser gelöst, stellen das Reagens dar.

30. **Chlorcalcium** (CaCl) ist der Rückstand von der Bereitung des Salmiakgeists, er wird stark erhitzt und die Masse warm in Gläser ge-

füllt, die gut verschlossen sein müssen. Man löst für das flüssige Reagens 1 Theil in 6 Theilen Wasser; wird öfter auch im festen Zustande angewendet.

31. **Gypswasser** (schwefelsaure Kalkerde) (CaO, $SO_3 + 2HO + aq$). Man pulvert reinen Alabaster oder Fraueneis und füllt einige Gramme in ein Glas, in welches man die etwa hundertfache Menge Wasser dazu giesst. Es wird öfter geschüttelt, Ungelöstes bleibt am Boden des Glases und hindert nicht das Klarabgiessen der Flüssigkeit.

32. **Chlorkalk** ($CaCl + CaO$, ClO). Der käufliche Chlorkalk muss gut aufbewahrt werden, und beim Auflösen in Wasser einen mässigen Chlorgeruch, beim Zugiessen von etwas Salzsäure eine starke Chlorentwicklung zeigen.

33. **Schwefelsaure Bittererde** (MgO, SO_3, $HO + 6aq$). Bittersalz. Das käufliche wird in Lösung verwendet.

34. **Schwefelsaures Eisenoxydul** (FeO, SO_3, $HO + 6aq$). Eisenvitriol. Käuflicher Eisenvitriol wird geprüft, ob er zinkfrei ist, dann gekocht mit destillirtem Wasser und etwas blankem Eisen, die heisse Lösung rasch filtrirt und etwas Weingeist zugesetzt; das Krystallpulver gesammelt, zwischen Fliesspapier liegen lassen, bis es nicht mehr feucht ist und den Geruch nach Weingeist verloren hat, und in wohlverschlossenen Gefässen aufbewahrt.

35. **Eisenchlorid** (Fe_2Cl_3). Man bringt in 6fach verdünnte Salzsäure so viel rostfreien Draht oder Nägel, dass die Säure nicht alles zu lösen vermag, und filtrirt, nachdem die Wasserstoffgasentwicklung aufgehört, die Lösung, bringt sie in eine Porzellanschale und erwärmt sie unter Zusatz von halb so viel Salzsäure, als anfangs angewandt worden, zum Kochen, und fügt nun tropfenweise Salpetersäure zu, bis bei neuem Zusatz keine rothen Dämpfe mehr entweichen und bis eine Probe Kaliumeisencyanid nicht mehr durch einen Tropfen der Lösung blau gefärbt wird.

36. **Kaliumeisencyanür**, gelbes Blutlaugensalz, blausaures Eisenkali, Ferrocyankalium ($2KaCy$, $FeCy + 3aq$) findet sich im Handel rein genug. Wird, in 10 Theilen Wasser gelöst, als Reagens gebraucht.

37. **Kaliumeisencyanid**, rothes Blutlaugensalz, Ferridcyankalium ($3KaCy$, Fe_2Cy_3) kommt ebenfalls hinlänglich rein im Handel vor, lässt sich aber bereiten, indem man in die Lösung des vorigen, Chlorgas bis zur Sättigung leitet, so lange, bis sie mit Eisenchloridlösung nicht mehr einen blauen Niederschlag erzeugt, dann erhitzt, filtrirt und zum Gebrauch aufbewahrt.

38. **Zinnchlorür** (Zinnsalz) ($SnCl + 2aq$) findet sich im Handel und gewöhnlich hinlänglich rein zu unsern Zwecken. Es kann entweder das vorher geprüfte käufliche (siehe Zinnsalze) gebraucht oder das Salz dargestellt werden durch Auflösen reiner Zinnspähne in starker Salzsäure unter Erwärmen und mit der Vorsicht, dass mehr Zinn vorhanden ist,

als die Säure zu lösen vermag. Die Lösung wird filtrirt mit Wasser, dem etwas Salzsäure zugesetzt worden, verdünnt und in eine Flasche gebracht, worin sich einige Stückchen Zinn befinden. Das Auflösen des käuflichen Zinnsalzes wird ebenfalls unter Zusatz von etwas Salzsäure vorgenommen, und in die Lösung Zinnfeile geschüttet, über welcher sie stehen bleibt.

39. **Zinnchlorid** ($SnCl_2$). In die Lösung des vorigen Salzes wird Chlor geleitet, bis es nichts mehr aufnimmt, öfter geschüttelt, erwärmt, zur Verjagung überschüssigen Chlors verdünnt, wenn nöthig filtrirt und aufbewahrt. Ist indessen auch käuflich zu haben.

40. **Essigsaures Bleioxyd**, Bleizucker (PbO, $C_4H_3O_3$, 3aq). Reiner käuflicher Bleizucker wird in der etwa 10 — 12fachen Menge heissen, destillirten Wassers gelöst und gut verstopft aufbewahrt.

41. **Basisch essigsaures Bleioxyd**, Bleiessig ($3PbO$, $C_4H_3O_3$). Es werden fein geriebene Bleiglätte und Bleizucker, von jedem 1 Theil, mit der 5- oder 6fachen Wassermenge übergossen, die Flasche verstopft, längere Zeit an einen mässig warmen Ort gestellt, öfter geschüttelt und, wenn der Bodensatz weiss ist, die überstehende klare Flüssigkeit abgegossen und aufbewahrt.

42. **Schwefelsaures Kupferoxyd.** Kupfervitriol (CuO, SO_3, $HO + 4aq$). Käuflich ziemlich rein zu erhalten, wird in reinem Wasser gelöst, bei gelinder Wärme abgedampft, bis sich Krystalle bilden; diese sind in Lösung zu verwenden.

43. **Salpetersaures Quecksilberoxydul** (Hg_2O, $NO_5 + 2aq$). Es sind wenige Fälle seiner Anwendung zu unsern Zwecken. Einer derselben ist zur Unterscheidung der Oele, wo sich die Darstellungsweise, wie sie hiezu gefordert wird, angegeben findet.

44. **Quecksilberchlorid.** Quecksilbersublimat ($HgCl$). Ist käuflich zu haben, und in Lösung mit etwa 15 Theilen Wasser anzuwenden.

45. **Salpetersaures Silberoxyd.** Silberlösung (AgO, NO_5). Eine Silbermünze oder sonst verarbeitetes Silber wird in Salpetersäure gelöst, die bläuliche (kupferhaltige) Lösung zum Trocknen abgedampft und in einer Porzellanschale geschmolzen, bis eine mit dem Glasstab herausgenommene Probe, in einem Probirzylinder mit heissem Wasser gelöst und klar von dem schwarzen Rückstand abgegossen, mit Aetzammoniak sich nicht mehr blau färbt. Die ganze schwarze Masse wird in heissem Wasser gelöst, filtrirt und zu qualitativen Prüfungen ziemlich stark verdünnt, zu andern in der vorgeschriebenen Konzentration angewandt.

46. **Platinchlorid** ($PtCl_2 + 2aq$). Durch Lösen von reinen Platinabfällen in Salzsäure unter allmäligem Zusatz von Salpetersäure, Abdampfen im Wasserbad zur Vertreibung freier Säure, Wiederlösen in destillirtem Wasser, darzustellen.

47. **Salpetersaures Palladiumoxydul** PdO, NO_5). Es wird Palladium in reiner Salpetersäure gelöst, die Lösung bis zur Syrupconsistenz abgedampft, dann mit Wasser unter Zusatz von wenig Salpetersäure verdünnt.

48. **Molybdänsaures Ammoniak** (NH_4O, MoO_3) durch Uebergiessen von Molybdänsäure mit Ammoniak und Erwärmen bis zur Lösung der Säure.

Einige Metalle, wie reines Zink, zu Wasserstoffgasentwicklung für Arsenaufsuchung, Eisen in blanken Stücken, zuweilen metallisches Kupfer, Zinn, ebenfalls in blanken Stücken dienen als Reagentien.

49. **Chlor** in Gasform oder in Wasser geleitet. Man übergiesst zu diesem Zwecke käuflichen Braunstein in Pulvergestalt oder haselnussgrossen Stücken mit roher Salzsäure in einem Kolben, wie er zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs dient, stellt ihn auf ein Drahtnetz über gelindes Kohlenfeuer, und lässt das entwickelte Chlor in das Gefäss streichen, worin sich der zu untersuchende Körper befindet, oder man leitet es in ein Gefäss mit Wasser und schüttelt dieses bei wohlverschlossen gehaltener Oeffnung öfters, um die Verschluckung zu beschleunigen. Das wässrige Chlor muss gut verschlossen und vor dem Lichte geschützt aufbewahrt werden; kann anstatt der Chlorkalkauflösung in vielen Fällen dienen.

50. **Jod.** Das käufliche wird in Weingeist gelöst und die Lösung als Reagens gebraucht.

51. **Indiglösung.** Man zerreibt einige Gramme guten Indigs möglichst fein und setzt demselben 4—6 Theile rauchende Schwefelsäure (sächsisches Vitriolöl) zu, lässt einen Tag bedeckt in mässiger Wärme stehen und verdünnt dann stark mit destillirtem Wasser.

52. **Curcumapapier.** Das Pulver der Curcumawurzel wird mit 4 Theilen Weingeist und 4 Theilen heissem Wasser übergossen und öfter mit dieser Flüssigkeit umgerührt, nach einigen Stunden filtrirt und in der gelben Flüssigkeit Streifen von dünnem weissem Papier getränkt und getrocknet.

53. **Lacmustinktur** und **Lacmuspapier.** Es wird käufliches Lacmus gepulvert, und mit der 6—8fachen Menge Wassers übergossen, erhitzt, filtrirt und 1 Theil Weingeist zugesetzt und in offenen oder leicht verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Das blaue Lacmuspapier stellt man dar, indem man eine Portion der Lacmustinctur in 2 Theile theilt, deren einem verdünnte Schwefelsäure unter fleissigem Umrühren so lange zusetzt, bis die Farbe eben roth werden will, dann die beiden Theile wieder zusammenmischt und weisse Papierstreifen darin eintaucht, die getrocknet aufbewahrt werden.

Rothes Lacmuspapier. Man bereitet die Lösung wie für das blaue Papier, setzt ihr aber vor dem Färben des Papiers so lange verdünnte Schwefelsäure zu, bis die rothe Nuance eintritt.

Es werden ausser Curcuma und Lacmus auch noch Abkochungen von Campecheholz und Fernambucoholz, für sich oder auf Papierstreifen aufgefärbt, gebraucht, die ähnlich wie die oben genannten Farbestofflösungen bereitet werden.

c. Normalflüssigkeiten und die übrigen nothwendigen Reagentien zur Titriranalyse.

§ 13. Die titrirten oder Normallösungen der Reagentien sind entweder rationelle oder empirische. Unter ersteren versteht man jetzt ziemlich allgemein nach *F. Mohr's* Vorschlägen: Lösungen, die bei einer Temperatur von 17,5 Cels: (=14°R) in einem Liter (=1000 Kubikcentimetern) 1 Aequivalent (H = 1 und Wasser = HO) 1 Atom wirksamer Substanz in Grammen ausgedrückt oder $^1/_{1000}$ Atom in 1 C.C. enthalten. Theils weil dieser Gehalt zu starke Lösungen lieferte, theils auch um neben diesen Normalflüssigkeiten noch solche zu haben, die feineres Austitriren, d. h. ein allmäligeres und darum schärfer beobachtbares Eintreten der charakteristischen Reaktion ermöglichen, hat man noch Lösungen die Zehendnormalflüssigkeiten heissen. Es sind solche, in welchen in der Regel ein Zehntel Atom (in Grammen ausgedrückt und H = 1) auf den Liter Flüssigkeit enthalten ist. Einige Lösungen, die ebenfalls normale oder zehendnormale genannt werden, enthalten nicht im Liter 1 Atom oder $^1/_{10}$ Atom wirksamer Substanz, sondern andere, übrigens auch auf stöchiometrischen Verhältnissen beruhende Quantitäten; z. B. giebt es deren, die so abgestimmt sind, dass der Verbrauch eines C.Centimeters einen Prozent des in Lösung befindlichen Körpers, der bestimmt werden soll, andeutet. Wo eine solche Abweichung von der gebräuchlichen Nomenclatur statt findet, wird im Nachfolgenden angegeben werden. Derartige Lösungen heissen empirische. Endlich bedarf man einiger Lösungen, deren Gehalt sich durch Einfluss des Luftsauerstoffs oder durch Berührung mit andern Stoffen ändert; von ihnen kann man nicht leicht einen festen Titre erhalten, sondern dieser wird immer vorher, ehe man eine Analyse vornimmt, bestimmt.

§ 14. I **Die Normallösungen für Sättigungs-Analysen** (Gehaltsbestimmung der alkalischen und einiger anderer basischen Körper und der Säuren, — Alkalimetrie und Acidimetrie).

1. **Normalkleesäure.** *F. Mohr* war es, der der Kleesäure als einem zweckmässigen Ausgangspunkt für Herstellung einer ganzen Reihe von Normalflüssigkeiten Eingang zu verschaffen gewusst hat. Die krystallisirte Säure, welche 3 Atome Wasser enthält, also die Zusammensetzung $C_2O_3 + 3aq$ und das Aequivalent 63 hat, zeichnet sich nach ihm durch die gute Eigenschaft aus, dass sie im trocknen Zustand weder stark

hygroscopisch ist noch verwittert. Sie kann also leicht und sicher abgewogen werden. Sie ist ferner eine starke Säure, aus ihrer Lösung beim Erwärmen nicht zu verflüchtigen, die Lösung zersetzt sich nicht wie die der Weinsäure und Citronensäure. Die käufliche gepulverte Kleesäure wird durch Uebergiessen mit einer zur Lösung nicht ganz zureichenden Menge lauwarmen Wassers übergossen, die Lösung filtrirt und zum Krystallisiren hingestellt; die Krystalle sammelt man auf einem Trichter und lässt sie nach vollständigem Abtropfen der adhärirenden Flüssigkeit auf einem Bogen Fliesspapier trocknen, bis sie vollkommen lose Stücke darstellen. Durch die unvollkommene Lösung erreicht man den Vortheil, dass die zuweilen in der käuflichen Kleesäure vorkommenden Spuren von Sauerkleesalz und von kleesaurem Kalk zurückbleiben. Die mit dieser Vorsicht umkrystallisirte Säure soll rein sein. Von dieser Säure wägt man 63 Gramm ab, bringt sie ohne Verlust in die Literflasche und füllt dazu so viel destillirtes Wasser, dass die Säure sich vollkommen darin löst, dann mehr bis nahe zur Marke, bringt nun die Lösung auf 17,5°Cels. (wie oben § 7 bei Herstellung der Literflaschen angegeben worden) und tröpfelt aus einer Pipette so lange Wasser zu, bis die Flüssigkeitsoberfläche und die Marke in eine Ebene fallen. Aufbewahrt wird sie in einer Flasche mit gut schliessendem Glasstöpsel, und zum leichteren Erkennen mit einer rothen Etiquette versehen.

2. **Salpetersäure** als **Normalsäure** (sie und kohlensaurer Kalk als Grundlage zur Acidimetrie und Alkalimetrie). *Pincus* hält es für weit sicherer anstatt der Kleesäure als Grundlage, d. h. als die durch Abwägung festgesetzte Normalsubstanz, den kohlensauren Kalk, der sich als isländischer Doppelspath vollkommen rein in der Natur findet, anzunehmen. Derselbe ist nicht hygroscopisch, und hat als Aequivalent die Zahl 50, die sich also durch Verdoppelung äusserst leicht in das Dezimalsystem bringen lässt. Er benutzt dieses Salz in folgender Weise: Zuerst stellt er auf eine beliebig verdünnte Salpetersäure eine kohlensäurefreie Aetzkalilauge (die Natronlauge würde ebenso gut entsprechen) so ein, dass zur Sättigung beider genau gleiche Volumina gebraucht werden, d. h. er setzt aus einer Bürette zu einem abgemessnen Volum der Säure Kalilösung bis die der Säure zugefügte Lacmustinctur sich bleibend bläut, merkt sich das Verhältniss der beiden Flüssigkeiten und verdünnt diejenige davon von welcher weniger gebraucht worden in dem Verhältniss dass bei Wiederholung des Sättigungsversuch's von beiden gleiche Volumina gebraucht werden. Es wird sodann etwa 1 Gramm kohlensaurer Kalk abgewogen, in eine Kochflasche gebracht und mit einem genau gemessenen Volum der Salpetersäure (die auf die Alkalilauge genau abgestimmt ist) übergossen, erwärmt, und die Kohlensäure durch Ansaugen ausgetrieben. Es wird begreiflich ein Ueberschuss der Säure angewendet.

Ist alle Kohlensäure verjagt, so wird mit der Kalilauge zurücktitrirt, um zu erfahren, wie viel von der Säure durch 1 Gramm kohlensauren Kalk gesättigt wurde. Gesetzt es wären 20 C.C. Säure genommen worden und nun 14,7 C.C. Kalilauge nöthig gewesen, um die geröthete Flüssigkeit wieder violett oder blau zu färben, so haben 5,3 C.C. der Säure 1 Gramm kohlensauren Kalk = 2 Atom gesättigt; um die Säure nun normal, d. h. nach ihrem eigenen Atomgewichtsverhältniss so zu haben, dass je 1 C.C. $^1/_{1000}$ Atomgewicht jeder andern Säure und Base entspricht, hat man nur 530 C.C. derselben zu 2 Liter zu verdünnen, und ebenso die Kalilauge. 10 C.C. müssen jetzt genau 0,50 Gramm $CO_2CaO = {}^1/_{100}$ Atom sättigen. Dasselbe Verfahren, das zur Titerstellung benützt wird, dient auch zur Kontrolle, die eben so leicht wie einfach ist. Man wiegt entweder ein beliebiges Stückchen Kalkspath und bestimmt im Voraus, wie viel Säure man zur Sättigung bedarf; oder man tarirt den Kalk, bestimmt durch Titriren das Gewicht, und sieht nach, ob es wirklich so viel wiegt. *Pincus* versichert, auf letztere Weise mit Hülfe einer in Zwanzigstel C.C. getheilten Bürette ein solches tarirtes Stückchen Kalkspath öfter bis auf Bruchtheile eines Milligrammes genau vorher bestimmt zu haben.

3. **Normalschwefelsäure.** Dieselbe dient anstatt der vorhergenannten Säuren zur Alkalimetrie z. B. in Sodafabriken, die sie fabriziren; sie dient ferner in einigen andern Fällen der Titriranalyse. Sie lässt sich am einfachsten darstellen aus käuflicher Schwefelsäure, die aber nicht salpetrige Säure enthalten soll, durch Verdünnen mit etwa dem doppelten Volum destillirten Wassers und Stehenlassen bis die Flüssigkeit erkaltet und klar geworden ist. Diese Säure wird sorgfältig von dem schwachen, weisslichen, bleihaltigen Bodensatz abgehoben oder abgegossen und mit Normalalkalilösung titrirt. Der gefundene Titre giebt den Anhaltspunkt für das Maass der Verdünnung, die in dem Mischzylinder (Fig. 17 S. 17) unter Beachtung der Temperatur vorzunehmen ist.

4. **Normalalkali.** Es dient *a*) Aetznatronlösung, *b*) Aetzkalilösung, *c*) kohlensaures Natron in Wasser gelöst, und einige andere minder allgemein gebrauchte Flüssigkeiten von alkalischer Reaktion. Die erstere Flüssigkeit hat vor der zweiten den Vorzug, dass man sie sich leichter frei von schwefelsauren Salzen, Silicaten und Chlorverbindungen verschaffen kann, indem reines kohlensaures Natron leichter zu haben ist als kohlensaures Kali. *Mohr* beobachtete aber eine sehr missliche Eigenschaft an dieser Flüssigkeit. Wird sie einige Zeit in der Bürette stehen gelassen, so greift sie das Glas sehr stark an, die Büretten werden rissig, und man soll häufig das Zerspringen derselben unter lautem Krachen vernehmen. Eine Kalilösung von aequivalenter Stärke soll nach bisherigen Erfahrungen diese Erscheinung weniger zeigen. *Mohr* erklärt, dass er im Verlauf mehrjähriger Erfahrung von dem Aetz-

natron ganz abgekommen sei, und empfiehlt das Aetzkali, möglichst rein aus geglühtem gereinigten Weingeist dargestellt. Die beiden Aetzkalilösungen werden dargestellt durch Verdünnen starker reiner Lösungen, bis sie genau auf die Normalsäure eingestellt sind. Man pipettirt in ein Glas z. B. 10 C.C. Normalsäure, setzt Lacmustinctur etwa 1 C.C. derjenigen, deren Bereitung oben angegeben, hinzu, und tröpfelt von der gegebenen Aetzkalilösung so lange hinein, bis die Farbenumwandlung vollkommen erfolgt ist. Sind z. B. 6,5 C.C. der Aetzkalilösung gebraucht worden, so werden, unter Beachtung der Normaltemperatur von 17,5°C. in dem Mischzylinder (Fig. 17) 650 C.C. der alkalischen Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, bis das Ganze 1 Liter misst. Eine Kontrolle des Gehalts durch Titriren der verdünnten Normalflüssigkeit darf nicht versäumt werden. Die Aufbewahrungsart dieser Lösung ist sehr wichtig. Als die beste ist die anzusehen, dass man die Lauge in eine Glasflasche bringt, auf die ein durchbohrter, mit Wachs getränkter Kork gesetzt wird, in welchem eine unten enge, oben weitere Glasröhre, oder eine enge Glasröhre, die durch einen Kork mit einer weiteren verbunden ist, steckt, und in welche auf einem lockeren Baumwollepausch ein gepulvertes Gemenge von gleichen Theilen scharf getrocknetem Glaubersalz und Aetzkalk gefüllt wird. Es ist auf diese Weise Luftwechsel möglich, ohne dass Kohlensäure eintreten kann.

Das kohlensaure Natron als Normalflüssigkeit ist eigentlich das am häufigsten in Gebrauch gekommene Mittel. Es lässt sich gegen dasselbe nur das einwenden, dass bei Zusatz einer Säure Kohlensäure ausgetrieben wird, die aber grössten Theils zur Bildung von doppelt kohlensaurem Natron dient, bis auch diess Salz durch weitern Zusatz von Säure zerlegt wird. Die freie Kohlensäure wirkt aber auf das Lacmuspigment ebenfalls ein, indem dasselbe aus Blau zuerst in Violett übergeht, während bei Anwendung ätzender Alkalien der Uebergang in die zwiebelrothe Färbung plötzlicher erfolgt, also auch deutlicher zu beobachten ist.

Um diese Flüssigkeit herzustellen, wird reines kohlensaures Natron schwach geglüht und 53 Gramm davon in so viel Wasser gelöst, dass die Lösung, bei 17,5°C. gemessen, genau ein Liter ausmacht.

Andere Vorschläge von normalalkalischen Flüssigkeiten sind:

Aetzammoniak, dessen Flüchtigkeit und die dadurch veranlasste Gefahr der Schwächung des Titre als Hinderniss eines allgemeinen Gebrauchs angesehen werden muss.

Boraxlösung lässt sich nicht gut vollnormal anwenden, da eine Lösung von der hiezu erforderlichen Stärke in gewöhnlicher Temperatur nicht möglich ist.

Kieselsaures Natron oder Kali scheidet bei einiger Concentration allzuleicht Kieselgallerte aus, welche die Büretten- und Pipettenmündungen verstopft.

Kupferoxydammoniak, oder vielmehr schwefelsaures Ammoniak mit Kupferoxydammoniak hat einige Vorzüge. Man bereitet die Flüssigkeit durch Lösung reinen Kupfervitriols in destillirtem Wasser, Versetzen mit Aetzammoniak, und Zufügen einer so grossen Menge des letztern, bis der blassgrüne Niederschlag sich beinahe aber nicht vollständig wieder gelöst hat. Hiedurch wird vermieden, dass ein Ueberschuss von freiem Ammoniak in die Lösung komme. Mit der Anwendung des Kupferoxydammoniaks wird ein neues Erkennungsmerkmal der Sättigung in die Acidimetrie eingeführt; diess besteht nicht in einer Farbenveränderung, sondern in dem Eintreten eines Niederschlags von blassgrünem Kupferoxydhydrat. Der Vorschlag, diese Verbindung als acidimetrische Normalflüssigkeit anzuwenden, ist zuerst von *Kieffer* gemacht worden.

§ 15. Normallösungen für Fällungsanalysen.

5. **Zehendnormale Silberlösung.** Es wird zuerst Feinsilber dargestellt, was am einfachsten, wenn auch mit einigem obwohl unbedeutendem Verlust, durch Glühen reinen gut getrockneten Chlorsilbers mit entwässerter Soda in einem hessischen Tiegel vorgenommen werden kann. Das Aequivalent des Silbers ist = 107,95; um Zehendlösung zu machen bedarf es daher 10,795 Gramm. Diese richtig abgewogene Menge wird in reiner verdünnter Salpetersäure in einer mit einem Uhrglas bedeckten Kochflasche aufgelöst. Die nach unten gekehrt gewesene convexe Seite des Uhrglases sowie die Kochflasche werden nach dem Entleeren der letzteren in die Litermessflasche gut mit destillirtem Wasser nachgespühlt, und bis zu 1 Liter (bei der Temperatur von 17,5°C. gemessen) nachgefüllt.

6. **Zehendnormale Kochsalzlösung.** Man kann sich reines Chlornatrium (NaCl) darstellen durch Auflösen des käuflichen in Wasser und Versetzen mit Chlorbaryum bis zur vollständigen Fällung aller Schwefelsäure. Es wird etwas mehr als die hiezu nothwendige Menge Chlorbaryumlösung zugesetzt, und der Ueberschuss des Baryts, der Kalk und die Magnesia durch Zusetzen von einer Lösung reinen kohlensauren Natrons bis zur schwach alkalischen Reaktion und Kochen des Gemischs gefällt. Der filtrirten Lösung wird etwas reine Chlorwasserstoffsäure zugegeben, bis sie schwach sauer reagirt, dann gelinde eingedampft, bis sich eine schwache Salzhaut bildet, und zum Krystallisiren stehen gelassen. Die Krystalle werden auf einem Trichter gesammelt, nach einigem Abwaschen auf einem Bogen Fliesspapier getrocknet, zerrieben und in einer Schale über freiem Feuer unter stetem Umrühren stark ausgetrocknet, und in trocknen wohlverschlossenen Gläsern aufbewahrt.

Das Aequivalent des Chlornatriums ist = 58,46. Der Regel nach müssten also auf 1 Liter zehendnormale Lösung 5,846 Gramm Kochsalz kommen. Wenn indessen die Kochsalzlösung, wozu sie wirklich vorzugsweise gebraucht wird, zur Silberbestimmung z. B. in Silberprobiranstalten dienen soll, so wird sie so abgestimmt, dass 100 C.C. genau hinreichen, um 1 Gramm Feinsilber aus seiner Lösung zu fällen Ein Liter = 1000 C.C. muss also 10 Gramm Silber entsprechen. Das Aequivalent des Silbers ist = 107,97; diess verhält sich zu 58,46, d. i. einem Aequivalent Chlornatrium = 100 : 54,14. Ein Liter Lösung soll aber nur $^{100}/_{10}$ Gramm feinem Silber oder 100 C.C. 1 Gramm Feinsilber entsprechen; die zehendnormale Kochsalzlösung hat daher 5,414 Gramm im Liter zu enthalten. Diese Menge wird abgewogen in die Litermessflasche gebracht, destillirtes Wasser unter Umschütteln aber Vermeidung von Verlust bis zur Lösung des Salzes, sodann bis nahe zur Marke zugesetzt, und nachdem die Normaltemperatur von 17,5°C. eingetreten ist, genau bis zum Aichstrich gefüllt. Die geschüttelte Flüssigkeit wird dann auf die Weise geprüft, dass man sich eine Lösung von 1 Gramm Feinsilber in Salpetersäure darstellt, welche, mit 100 C.C. der Kochsalzlösung zusammengebracht, nach dem Erwärmen und Schütteln über dem weisslichgrauvioletten Niederschlag eine klare Flüssigkeit bildet, die weder durch Kochsalzlösung noch durch Silberlösung getrübt werden darf. In Silberprobiranstalten bedarf man grösserer Mengen dieser Lösung, die am leichtesten dargestellt werden, wenn man zuerst eine Normallösung macht und aus dieser die Zehendlösung. Das Verfahren in solchen Anstalten ist etwas abweichend von dem in den chemischen Laboratorien üblichen, in welch letztern der Uebereinstimmung mit andern Normalflüssigkeiten wegen, man auch $^{1}/_{10}$ Aeq. = 5,846 Gramm Kochsalz in den Liter Zehendnormallösung bringen kann.

7. **Zehendkupfervitriollösung.** Das Aequivalent des Kupfervitriol (CuO, $SO_3 + 5aq$) ist = 124,68; zur Zehendlösung werden daher 12,468 Gramm reiner trockner Krystalle gewogen und in der Literflasche gelöst und verdünnt, bis ein Liter Flüssigkeit von der Normaltemperatur 17,5°C. gebildet ist.

8. **Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd,** (HgO, NO_5) zehendnormal. Man stellt sich das in Auflösung zu bringende Salz dar durch mehrmaliges Umkrystallisiren des salpetersauren Quecksilberoxyduls, Entfernen der Mutterlaugen und Wiederlösen in salpetersäurehaltigem destillirtem Wasser. Eine etwas mit Salpetersäure versetzte Lösung dieses Salzes wird sodann in einer Porzellanschale zum Kochen erhitzt und allmälig Salpetersäure zugesetzt, bis sich keine rothen Dämpfe mehr entwickeln. Man dampft, um die freie Säure zu verjagen, bis zur Syrupsconsistenz ab, löst in Wasser auf und filtrirt. Um die Flüssigkeit zu titriren werden 10 C.C. der zehendnormalen Kochsalzlösung in ein Glas

gebracht, einige Körnchen rothes Blutlaugensalz (Kaliumeisencyanid) zugefügt, und nun von der Quecksilberoxydsalzlösung hinzupipettirt, bis ein Niederschlag erfolgt, der auch nach dem Schütteln bleibt. Der Verbrauch der Lösung in Zehntel-Cubikcentimetern giebt die Volumprozente an, die von der Flüssigkeit zu nehmen sind, um die Normallösung herzustellen.

9. **Zehendnormale Lösung von schwefelsaurem Kali.** Es wird schwefelsaures Kali (neutrales) durch Umkrystallisiren gereinigt, die Krystalle zerrieben, getrocknet und in einer Schale erhitzt. Hievon werden 8,711 Gramm abgewogen und auf die mehrfach angegebene Weise zu einem Liter Flüssigkeit verdünnt.

10. **Zehendnormale Quecksilberchloridlösung.** Es werden 13,55 Gramm Quecksilberchlorid unter den wiederholt angegebenen Cautelen in 1 Liter destillirtem Wasser gelöst.

11. **Cyankaliumlösung.** Wegen der Schwierigkeit des Abwägens wird das Salz (durch Zerreiben, scharfes Trocknen und Schmelzen von gelbem Blutlaugensalz, ohne Zusatz von kohlensaurem Natron erhalten) in Lösung von beliebiger Konzentration gebracht, und mittelst einer ammoniakalischen Kupferlösung auf gleichen Titre gestellt. Das Cyankalium dient vorzüglich zur Kupferbestimmung; man kann sich 3,168 Gramm reines (am besten galvanischgefälltes) Kupfer in Salpetersäure lösen, die Lösung mit Aetzammoniak übersättigen und bis zu 1 Liter verdünnen. Oder da das Reagenz meist auf Bestimmung metallischen Kupfers verwandt wird, kann man 10 Gramm Kupfer in Salpetersäure lösen, mit Aetzammoniak übersättigen und auf 1 Liter verdünnen. Die Cyankaliumlösung wird auf eine der beiden Flüssigkeiten eingestellt, d. h. so verdünnt, dass gleiche Volumina der beiden hinreichen um die Reaktion zu beendigen. Die Erscheinungen, die hiebei eintreten, sind bei der Kupferbestimmung angegeben.

12. **Weingeistige Seifenauflösung zur Härtebestimmung des Wassers.** Die Flüssigkeit wird auf ganz empirischem Wege titrirt. Es werden 30 Gramm weisse getrocknete Marseillerseife in 3 Liter starkem Weingeist von 90 Vol % (= 0,833 sp. G.) gelöst; ist die Flüssigkeit trübe, so wird filtrirt. Von dieser Lösung werden 200 Gramm genommen, mit 150 Gramm Wasser und 180 Gramm Weingeist von 0,921 sp. Gewicht gemischt und in nachfolgender Weise auf eine normale Kalklösung eingestellt. Die Kalklösung bereitet man sich durch Abwägen von 0,2143 Gramm isländischen Doppelspath, Lösen in Salzsäure und Verdampfen allen Säureüberschusses (das Auflösen und Verdampfen hat in einer Kochflasche, die etwas gereinigt ist, zu geschehen, damit kein Verlust durch Spritzen erfolge) und Lösen des Chlorcaliums in 1 Liter destillirtem Wasser. Der Gehalt an Kalkerde entspricht im Liter Flüssigkeit 120 Milligrammen. Es wird von dieser Lösung $\frac{1}{10}$ Liter also 100 C.C. abge-

messen und mit der Seifenlösung aus einer Bürette so lange unter abwechselndem Schütteln in einem mit Glaspfropf versehenen Glase versetzt, bis (siehe Wasserhärtebestimmung) ein bleibender Schaum entsteht. Ist die Seifenlösung richtig beschaffen, so sollen 45 C.C. derselben zur Hervorbringung dieses Resultates gerade hinreichen. Aus dem Verbrauch erfährt man, ob sie verdünnt werden müsse; diess geschieht durch Zusatz von Weingeist. Waren z. B. nur 40 C.C. für die 100 C.C. Normalkalklösung nöthig, so sind 8 Volumina der Seifenlösung mit 1 Volum Weingeist zu verdünnen.

§ 16. **Normallösungen für Oxydations- und Reduktionsanalysen.**

13. **Chamäleonlösung,** d. i. übermangansaures Kali. Man bereitet sich dieses Salz (KaO, Mn_2O_7) durch Zusammenschmelzen von 8 Theilen Braunstein, 10 Theilen Kalihydrat und 7 Theilen chlorsaurem Kali. Am besten verfährt man in der Weise, dass man reinen Pyrolusit mit so viel wässriger Aetzkalilösung, dass deren Gehalt an Kalihydrat dem oben angegebenen Verhältnisse entspricht, mengt, das chlorsaure Kali zusetzt und das Ganze bis zur Trockne verdampft. Das trockne Gemenge wird in einem hessischen Tiegel unter Umrühren mit einem eisernen Spatel erhitzt; es wird allmälig dickflüssiger und brocklig; höher als bis zur dunkeln Rothgluth lässt man die Erhitzung nicht steigen. In diesem Stadium nimmt man den Tiegel aus dem Feuer und entleert ihn; er kann sofort zu einer zweiten Schmelzung dienen. Das Salzgemenge pulvert man gröblich und kocht es mit viel Wasser aus, wobei sich seine grüne Farbe unter Bildung eines Bodensatzes in rothviolett umwandelt. Nachdem man einige Zeit hat stehen lassen, giesst man in Flaschen ab, worin eine weitere Klärung durch freiwilliges Niedersinken der unlöslichen Theile stattfindet. Filtriren darf man nicht, weil das Chamäleon durch Berührung mit organischen Substanzen zersetzt wird; aus dem gleichen Grunde darf es auch nicht mit dem Kautschukschlauch der Quetschhahnbürette in Berührung gebracht werden, sondern man bedient sich der Ausgussbürette mit Blaserohr (Fig. 19 S. 18). Zum Aufbewahren der Lösung dient eine Flasche, die mit doppelt durchbohrtem Kork versehen ist, durch welchen zwei Glasröhren von ähnlicher Gestalt wie bei den Spritzflaschen gesteckt sind. Durch Einblasen von Luft kann man, ohne die Flasche zu öffnen und zu neigen, beliebige Quantitäten der Flüssigkeit klar abzapfen.

Die Titrestellung des Chamäleons hat in sofern Schwierigkeiten, als sich die Flüssigkeit nicht ganz unverändert erhalten lässt. Man thut darum am besten, eine Lösung von zweckmässiger Konzentration darzustellen und deren Gehalt immer kurz vor der Vornahme einer Analyse zu prüfen. Dazu kann sehr gut die oben (1) erwähnte Normalkleesäure dienen. Sie wird durch das übermangansaure Kali unter Bildung von

Manganoxyd oxydirt, indem aus je 1 Aeq. Kleesäure 2 Aeq. Kohlensäure gebildet werden. Damit das Manganoxyd nicht niederfalle und die Flüssigkeit trübe, was eine Erschwerung der genauen Beobachtung der Reaktion zur Folge hätte, wird die Kleesäure vorher stark angesäuert. Diess geschieht mit verdünnter Schwefelsäure. Bei den Analysen thut man am besten, geradezu auf den Kleesäuretitre zurückzuführen, das heisst für jeden C.C. Kleesäure, der von einer gewissen Anzahl Kubikcentimetern des Chamäleons zerstört wird, $1/_{1000}$ Aeq. Sauerstoff in Rechnung zu bringen, weil im Liter 1 Aeq. Kleesäure enthalten ist, welcher 1 Aeq. Sauerstoff zur Kohlensäurebildung aufnimmt. Wenn also z. B. gefunden würde, dass 40 C.C. Chamäleonlösung gebraucht wurden um die Reaktion in 10 C.C. pipettirter Lösung von Normalkleesäure, die mit verdünnter Schwefelsäure versetzt worden, zu beendigen; so setzt man bei der Berechnung der Analyse jedesmal 4 C.C. verbrauchter Chamäleonlösung für 1 C.C. Normalkleesäure. Das Weitere wird sich in den einzelnen Fällen ergeben. Die Kleesäure bewirkt nicht augenblicklich die Entfärbung der Chamäleonlösung, sondern erst nach einigen Sekunden und besser bei gelindem Erwärmen. Als das Ende der Reaktion ist anzusehen, dass die letzten Tropfen Chamäleonlösung nicht mehr entfärbt werden.

Die Entfärbung des Chamäleons geht rascher vor sich durch Eisenoxydulsalze. Der Eisenvitriol ist zu unbeständig, d. h. man ist zu sehr der Gefahr ausgesetzt, dass er sich in Lösung auf anderem Wege als aus dem Chamäleon oxydire. Besser hält man sich die Doppelsalze aus schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Kali oder Ammoniumoxyd; *Mohr* empfiehlt dieselben daher in seinem Handbuch der Titrir-Analyse als Reduktionsmittel (siehe unten 17). Um eine Normallösung zu machen, würden von dem Ammoniumdoppelsalz (NH_4O, SO_3, FeO, $SO_3 + 6aq$), nachdem es gut getrocknet worden, 2 Aequivalente, d. i. 392 Gramm nöthig sein, da je 2 Aeq. FeO 1 Aeq. Sauerstoff aufnehmen, um 1 Aeq. Fe_2O_3 zu bilden. In Lösung hält es sich jedoch nicht längere Zeit. Um den Titre des Chamäleon damit zu stellen, wird eine beliebige kleine Menge abgewogen in saure Lösung gebracht und so lange Chamäleonlösung zugesetzt, als noch Entfärbung derselben erfolgt. Das Salz enthält genau $1/_7$ seines Aequivalentgewichtes metallisches Eisen. Bringt man also etwa 7 Gramm des Salzes in Lösung, so entspricht die Menge des zu seiner Oxydation nöthigen Chamäleons 1 Gramm Eisen, und 7×7 Gramm = 49 des Doppelsalzes würde 1 Gramm Sauerstoff entsprechen, weil 1 Aeq. metallisches Eisen den 7. Theil seines Gewichtes Sauerstoff bedarf, um aus dem oxydulirten in den oxydirten Zustand gebracht zu werden.

14. **Arsenigsaures Natron, zehendnormales.** Man prüft die käufliche arsenige Säure (AsO_3) auf ihre Flüchtigkeit in einem kleinen Platinlöffelchen oder auf einem Platinblech über einer Weingeistlampe, und

mit Vermeidung etwas von den Dämpfen einzuathmen. Ist ein Stückchen des in Brocken vorkommenden sogenannten Arsenikglases völlig flüchtig, so gilt es als rein genug. Man zerreibt dasselbe zu einem zarten Pulver und bewahrt es in einem weithalsigen, gutverschlossenen und deutlich signirten Glase auf. Vor dem Abwägen trocknet man eine Portion der Säure unter einer Glocke, unter welcher zugleich ein Glas mit gut getrocknetem Chlorcalcium steht. Zur Darstellung der Zehendlösung bedarf es auf den Liter Flüssigkeit die Hälfte eines Zehnteläquivalents der Säure in Grammen. Die Hälfte eines Zehnteläquivalents, weil 1 Aequivalent arseniger Säure 2 Aequivalente Sauerstoff aufnehmen muss, um sich in Arsensäure zu verwandeln, ein halbes Aequivalent also 1 Aeq. Sauerstoff braucht. Das Aequivalentgewicht der arsenigen Säure ist 99, die Hälfte eines Zehntel also 4,95. Dieses Quantum wird ohne Verlust in eine Kochflasche gebracht (um der Reinheit sicher zu sein), 10 Gramm doppelt kohlensaures Natron und Wasser zugesetzt und erhitzt. Die nach einiger Zeit klar gewordene Lösung bringt man in die Litermessflasche, spühlt die Kochflasche sauber nach und verdünnt unter den mehrfach genannten Vorsichtsmassregeln bis auf 1 Liter Flüssigkeit. Sie soll sich, wenn sie ganz rein ist, lange Zeit unverändert erhalten.

15. **Jodauflösung**; hundertelnormal. Man verschafft sich reines und trockenes Jod und wägt für jeden Liter Flüssigkeit, den man darstellen will, 1,269 Gramm desselben, bringt es in die Litermessflasche, setzt etwas Jodkalium zu, löst beides in destillirtem Wasser und verdünnt auf 1 Liter Flüssigkeit. Die Flüssigkeit kann auch aus käuflichem Jod dargestellt werden, das man in Jodkaliumlösung löst und dann mittelst der Zehendnormallösung des arsenigsauren Natrons titrirt. Es muss so verdünnt werden, dass je 1 C.C. der letzteren Normallösung 10 C.C. entsprechen. Diess wird so bewirkt, dass man die Lösung des arsenigsauren Natrons (etwa 10 C.C.) aus der Pipette in eine Flasche laufen lässt, mit etwas frischem Stärkekleister versetzt und noch etwas Lösung reinen doppeltkohlensauren Natrons zufügt, sodann von der Jodlösung aus der Bürette zulaufen lässt, bis die Flüssigkeit bleibend blau wird. Die Anzahl der Kubikcentimeter verbrauchter Jodlösung giebt den Anhaltpunkt für das Maass der Verdünnung, die noch vorzunehmen ist.

Die Aufbewahrung der Jodlösung geschieht wie die der Chamäleonlösung in einer Blaseflasche, ähnlich wie die Spritzfläschchen. Auch ist es gut, anstatt der Quetschhahnbürette die Standbürette mit Blase- und Steigrohr anzuwenden, da mit der Zeit das Kautschuk Noth leidet.

16. **Alkalische weinsaure Kupferoxydlösung zur Zuckerbestimmung.** Die Flüssigkeit wird auf empirischem Wege hergestellt. Entweder aus 34,65 Gramm reinem Kupfervitriol, 200 C.C. Wasser, 173 Gramm weinsaurem Natronkali, 480 C.C. Aetznatronlauge von 1,14 spez. Gewicht und Verdünnen der Lösung bei der Normaltemperatur von 17,5 C.

auf 1 Liter, oder eine Lösung, die sich besser halten soll (die vorstehend angegebene setzt nicht selten nach längerer Zeit sich selbst überlassen Kupferoxydul ab), nach *Löwenthal* aus 6 Loth Weinsteinsäure, 36 Loth Soda, 2 Loth reinem Kupfervitriol in 1 Liter Wasser gelöst. Die Lösung soll so abgestimmt werden, dass 20 C.C. derselben mit der 4—5fachen Wassermenge verdünnt und in einem Kochkölbchen zum Sieden erhitzt, von einer Lösung von 0,1 Gramm völlig trocknem Traubenzucker in 100 C.C. Wasser gelöst, sämmtliches Kupfer als Oxydul niederfallen lassen, ohne dass Zucker in Lösung bleibt. (Siehe Untersuchung zuckerhaltiger Flüssigkeiten in Betreff der nähern Vorsichtsregeln.)

17. **Schwefelsaures Eisenoxydulammoniak.** Es werden 139 Theile (1 Aeq.) Eisenvitriol und 66 Theile (1 Aeq.) schwefelsaures Ammoniak unter Erwärmung in destillirtem Wasser gelöst, gemischt und krystallisiren lassen. Die hellgrünen, sehr harten Krystalle, bestehend aus: NH_4O, $SO_3 + FeO\, SO_3 + 6aq$, sind weder hygroscopisch noch verwittern sie; auch lassen sie sich ohne Veränderung trocknen.

III. Kapitel.

Anleitung zur Nachweisung der mineralischen und wichtigsten organischen Bestandtheile, die in technisch gebrauchten Verbindungen vorkommen.

§ 17. **Vorprüfung.** (Dieselbe kann in manchen Fällen völlig ausreichen; sie wird aber unter allen Umständen Andeutungen geben, die für die weitere Untersuchung von grossem Nutzen sein können.)

1. Eine kleine Probe des fraglichen Körpers oder ein Tropfen desselben, wenn es eine Lösung ist, wird auf ein *Platinblech* gebracht und über der Weingeist- oder Gasflamme erhitzt.

a) Es verflüchtigen sich vollständig Wasser, einige Säuren des Schwefels, des Chlors, und die meisten Verbindungen des Quecksilbers, des Ammoniums und des Arsens.

b) Man bemerkt, dass die Substanz die Farbe ändert: Zinkoxyd, Zinnoxyd, Antimonsäure, wie einige ihrer Verbindungen werden vorübergehend blassgelb, Wismuthoxyd und Bleioxyd dunkler gelb.

c) Man bemerkt einen Geruch nach verbranntem Schwefel bei den Schwefelmetallen, nach Knoblauch bei Arsenverbindungen.

d) Organische Stoffe zersetzen sich, liefern eigenthümlich riechende brenzliche Dämpfe und hinterlassen meist Kohle, die bei fortgesetzter Erhitzung sich verbrennen lässt. Das Unorganische bleibt als Asche.

2. Man erhitzt eine Probe der Substanz in einem trocknen *Reagenzzylinderchen.*

a) Es schlagen sich wasserhelle, nicht Curcuma noch Lacmus röthende Tropfen an. Die Substanz ist wasserhaltig.

b) Es bildet sich ein weisslicher Rauch, der sich an den Wänden des kälteren Theiles des Gläschens verdichtet — einige Quecksilber-, Ammonium-, Arsen- und Antimonverbindungen.

c) Ein metallisch glänzender Anflug; er lässt sich zu Tropfen zusammenwischen — Quecksilber; man bemerkt gleichzeitig Knoblauchgeruch — Arsen; er ist am Rande und beim Ritzen roth — Zinnober.

d) Schwefelgeruch, zuweilen mit gleichzeitigem Anflug — Schwefel.

e) Es entwickelt sich Sauerstoffgas, erkennbar durch das Entflammen eines hineingehaltenen glimmenden Spahns — Chlorsäure und salpetersaure Salze, Braunstein, Bleisuperoxyd.

3. Man mengt eine kleine Portion der Probe mit etwas *Soda* und erhitzt in trocknen *Reagenzzylinderchen.*

a) Es entwickeln sich Dämpfe, die feuchtes Curcumapapier bräunen und ammoniakalisch riechen — Ammoniumverbindungen.

b) Es erfolgt ein metallischer Anflug — Quecksilber, Arsen (siehe 2. c.).

4. Die Probe wird mit *Kobaltlösung* befeuchtet, und dann auf Kohle vor dem Löthrohr stark erhitzt.

a) Es werden blaue glasartige Perlen gebildet von den phosphorsauren, borsauren und kieselsauren Alkalien.

b) Blaue, nicht geschmolzene Massen geben Thonerde, phosphorsaure Erden, einige Kieselverbindungen.

c) Grüne Masse liefert: Zinkoxyd.

d) Blaugrüne: Zinnoxyd.

e) Fleischrothe: Bittererde.

5. Man mengt die Substanz mit *Soda* und erhitzt auf *Kohle* vor dem Löthrohr.

a) Es liefern eine Masse, die auf Silberblech gebracht und befeuchtet einen schwarzen Fleck erzeugt: alle Schwefelverbindungen.

b) Knoblauchgeruch zeigt sich bei Arsenverbindungen.

c) Es entsteht ein gelblicher, nach dem Erkalten weisser Beschlag: Zinkverbindungen; der Beschlag ist gelbbraun: Cadmium.

d) Metallkörner in der geschmolzenen Masse und zugleich weisser Rauch und Beschlag auf der Kohle: Antimon; gelber Beschlag: Blei oder Wismuth. (Das Wismuthkorn ist spröde, das Bleikorn weich.)

e) Die geschmolzene Masse enthält graue unschmelzbare Pulver von Metallen: Nickel, Kobalt, Eisen, Platin, Wolfram, Molybdän, Mangan. (Man bringt sie von der Kohle weg in ein Achatmörserchen, zerreibt unter Wasserzusatz und schlämmt vom Bodensatze ab.)

f) Die geschmolzene Masse zeigt (wie bei 5. *e*. behandelt) glänzende gelbe Flimmer: Gold; rothe Flimmer oder Körner: Kupfer; weisse: Zinn oder Silber.

6. Man taucht einen oben zum Oehr gebogenen und befeuchteten *Platindraht* in die Masse und lenkt die blaue Spitze der *Löthrohrflamme* auf das anhängende Pulver.

a) Die Spitze der Flamme erscheint violett: Kalisalze.

b) Die Spitze der Flamme erscheint gelb: Natronsalze (oder Gemisch alkalischer Salze).

c) Man befeuchtet die Probe mit Salzsäure und beobachtet die Farbe der Flammenspitze: roth erscheint sie bei Strontian- und Kalksalzen (bei ersteren purpurroth, gelbroth bei letzteren); grün bei Kupfer- und Barytsalzen (bei ersteren deutlicher als bei letzteren).

d) Man befeuchtet die durch Erhitzen entwässerte Probe mit etwas Schwefelsäure, wodurch die Flamme grün wird bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Borsäure (oft, namentlich bei natronhaltigen Verbindungen, nur vorübergehend).

7. Man befestigt an den öhrförmig gebogenen *Platindraht* durch Eintauchen in gepulverten *Borax* und Erhitzen eine Perle des Flussmittels, bewirkt durch Berührung der Probe mit dieser Perle, dass eine kleine Spur von ersterer hängen bleibt, und erhitzt

a) in der äussern Löthrohrflamme:

ein blaues Glas beweist Kobalt;
ein amethystrothes Glas beweist Mangan; (wenn zu viel Mangan in der Perle ist, wird diese undurchsichtig;)
ein grünes Glas beweist Chrom oder Kupfer; (die Kupferperle wird beim Erkalten blaulich, die Chromperle gelbgrün;)
ein braunrothes Glas beweist Nickel oder Eisen; (die Eisenboraxperle ist, kalt geworden, oft nur gelblich;)
ein gelbes Glas beweist Uran oder Blei;
ein farbloses Glas beweist Molybdänsäure, Wolframsäure, Zinn, Antimon, Wismuth; ferner die alkalischen und die eigentlichen Erden, deren Gläser aber nach dem Erkalten leicht trüb und undurchsichtig werden.

b) in der innern Flamme:

ein blaues Glas zeigt an Kobalt;
ein gelb- bis braunrothes — Wolfram, Kupfer oder Molybdän;
ein grünes — Chrom, Eisen, Uran;
ein graues — Nickel, Wismuth, Silber, Antimon;
ein farbloses — Mangan; ferner die alkalischen und eigentlichen Erden, die sich ebenso in der innern Flamme verhalten wie in der äussern.

8. Man macht auf die nämliche Art die Probe mit *Phosphorsalz,* wobei sich in der äussern Flamme Oxyde des Mangans, Kobalts, Chroms, Kupfers, Eisens, Nickels, Antimons, Molybdäns und der Wolframsäure, — in der innern Flamme die Oxyde des Kobalts, Eisens, Urans, Chroms, Kupfers, Wismuths und Silbers ganz gleich verhalten wie gegen Borax.

Man erhält dagegen gelbe Gläser durch Wismuthoxyd und Silberoxyd.

Man erhält nach längerem Blasen eine in der klaren Perle schwimmende schwammige Masse, ein Kieselscelett — Kieselsäure oder Silicate.

9. Die gleiche Probe mit *Soda* angestellt ergiebt ganz kleine farblose Gläser mit Kieselsäure und einigen kieselsauern Verbindungen.

10. Auf Platinblech mit Soda gemengt und erhitzt geben die Alkalien klare, in Wasser lösliche, — die eigentlichen und die alkalischen Erden sowie die meisten Oxyde der übrigen Metalle: unklare Massen.

§ 18. **Auflösung oder Aufschliessung behufs der genaueren Prüfung.**

A. Man bringt eine Probe der zu prüfenden Substanz in eine Kochflasche oder in ein Reagenzzylinderchen mit Wasser und erhitzt. Ob sich hiebei etwas gelöst, bemerkt man an schwerlöslichen Substanzen durch Verdampfen eines Tropfens der filtrirten Flüssigkeit auf einem blanken Platinblech, wobei, wenn nicht zu stark erhitzt worden, ein fester Rückstand bleiben muss. Die weitere Behandlung der Lösung nach § 19, und die des etwa ungelöst Gebliebenen nach *B.*

B. Löst sich die Substanz in Wasser nicht, oder nur theilweise, so wird dem Ungelösten etwas Salzsäure, oder sollte diese unwirksam bleiben oder eine Trübung veranlassen, Salpetersäure für sich allein, oder endlich, wenn auch diese den gewünschten Erfolg versagt, ein Gemisch beider zugesetzt und erhitzt. Anstatt dieses Säuregemisches (Königswasser) kann es in vielen Fällen förderlich sein: Salzsäure und chlorsaures Kali anzuwenden und zu erhitzen. Man dampft, ob vollständige oder unvollständige Lösung erfolgte, so weit ein, dass der grösste Theil der freien Säure sich verflüchtigt, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Das Filtrat wird nach § 19 behandelt, und der auf dem Filter gebliebene Rückstand nach *C.* Die Prüfung, ob etwas gelöst worden, geschieht, falls nicht chlorsaures Kali gebraucht worden, wie bei der Lösung in Wasser (*A*).

C. Wenn die in *B* genannten Flüssigkeiten nicht lösend wirken, so wird die Substanz, oder wenn sie theilweise gelöst worden, der Rückstand mit dem vierfachen Gewicht wasserfreien kohlensauren Natrons zusammengerieben und im Platintiegel erhitzt, bis sie sich längere Zeit in ruhigem Fluss befunden hat. Nach dem Erkalten wird die Lösung der Masse in heissem Wasser versucht, und das Gelöste abfiltrirt; das Un-

gelöste wird sich in Salz- oder Salpetersäure lösen lassen. War die zu untersuchende Substanz ein Silicat, so wird unter Zusatz von Salzsäure in einem Schälchen zur Trockne eingedampft, dann in schwacher Salzsäure aufgenommen und filtrirt. Ein Rückstand, der nach der Behandlung mit Wasser und Säure geblieben, ist Kieselsäure (siehe Untersuchung auf Säuren).

§ 19. **Untersuchung auf die Metalloxyde** (Basen bei salzartigen Verbindungen, Metallsäuren und Arsen).

Vor Allem ist zu beachten, ob man aus der Vorprüfung oder sonst Andeutung darüber hat, ob die Substanz nur eine oder mehrere Basen enthalte. Im letzteren Falle muss als allgemeine Richtschnur festgehalten werden *a*) dass jede durch ein Reagenz erfolgende Ausscheidung geprüft werde auf alle Körper, die sich gegen dieses Reagenz auf gleiche Weise verhalten; *b*) dass, wenn auch die Nachweisung einer oder einiger Basen geschehen, dennoch die ganze Reihe der nachfolgend angegebenen allgemeinen Reagentien versucht werde, ob sich dadurch nicht noch andere Körper zeigen; dass also z. B., wenn eine Basis oder eine Gruppe von Basen abgeschieden und durch Filtration getrennt worden, jedesmal das Filtrat aufbewahrt und auf die möglicher Weise darin noch befindlichen Basen untersucht werde.

Man hat zu untersuchen *a*) eine in Wasser erfolgte Lösung; oder *b*) eine Lösung durch Säuren hervorgebracht; oder *c*) Lösung durch Aufschliessung mittelst Alkalien, oder, wenn die Substanz in einem Lösungsmittel theilweise, aber nicht vollständig löslich war, möglicherweise zweierlei oder drei verschiedene Lösungen.

Die unter den Buchstaben *A*. *B*. *C*. *D*. und *E* genannten Reagentien und Verfahrungsarten sind dazu bestimmt: die metallischen Körper in Gruppen zu bringen, die im Folgenden ebenfalls mit *A*. *B*. *C*. *D* und *E* bezeichnet werden.

A. Man setzt der Lösung Salzsäure zu.

Es erfolgt ein weisser Niederschlag; man lässt bei hinreichendem Fällungsmittel absetzen, filtrirt und wäscht aus (Filtrat *B*).

Gruppe A.

Der Niederschlag ist: 1. Bleichlorid, oder 2. Silberchlorid, oder 3. Quecksilberchlorür.[1]

1. Kochen mit nicht zu wenig destillirtem Wasser; er ist löslich: Bleichlorid (siehe *B*).

2. Versetzen mit Aetzammoniak; er ist löslich, und durch etwas Salpetersäure wieder fällbar: Silberchlorid.

3. Das Aetzammoniak färbt den Niederschlag schwarz: Quecksilberchlorür (Prüfung: mit Soda gemengt im Glasröhrchen; siehe Vorprüfung).

B. Die mit Salzsäure versetzte Flüssigkeit, oder wenn ein Niederschlag (*A*) erfolgte, das Filtrat, welches von demselben geschieden worden, wird mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt. Erfolgt bei hinreichendem Zusatz keine Fällung, so wird nach *C* übergegangen.

Wenn eine Fällung erfolgt, so ist, namentlich dann, wenn mehrere Basen vermuthet werden müssen, der Niederschlag von der Flüssigkeit zu trennen, diese aufzubewahren (siehe *C*) und der Niederschlag, wie folgt, zu untersuchen:

Gruppe B.

Der Niederschlag ist: 1) gelblich, und er erweist sich nach dem Abfiltriren und Auswaschen als Schwefel (siehe Vorprüfung und Auffindung der Säuren). Diese Ausscheidung erfolgt, wenn ein Eisenoxydsalz oder Chromsäure in der Lösung war. Das erstere wird Oxydulsalz, das letztere Chromoxyd, wodurch die Lösung grün gefärbt erscheint, siehe *C*;

2) gelb, wenn arsenige oder Arsen-Säure, Zinnoxyd (Zinnsäure) oder Cadmiumoxyd vorhanden ist;

3) orange, wenn Antimonoxyd, oder antimonige Säure vorhanden sind;

4) braun, wenn Zinnoxydul, oder Wismuthoxyd vorhanden sind;

5) schwarzbraun bis schwarz, wenn Quecksilberoxydul*) und Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd, Silberoxyd, Goldoxyd, oder Platinoxyd vorhanden sind.

Bei gleichzeitiger Gegenwart mehrer durch Schwefelwasserstoff fällbaren Basen ist die Farbe des Niederschlags oft unentschieden, und kann, auch wenn sie deutlich zu einer der angeführten gehört, nicht als entscheidendes Merkmal angesehen werden.

Die mit Schwefelwasserstoff erzeugten verschiedenfarbigen Niederschläge unterscheiden sich nach ihrem Verhalten gegen Schwefelammonium, und zerfallen hiedurch in zwei Unterabtheilungen: *B a.* u. *B b.*

Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wascht ihn mit Wasser unter Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser vollständig aus, durchstösst das Filter und spühlt den Niederschlag in ein Kölbchen. Hat dieser sich abgesetzt, so wird das darüber stehende Wasser so viel möglich abgegossen, Schwefelammonium in das Kölbchen gebracht und über dem Niederschlag $1/4$ Stunde lang wohlverschlossen stehen gelassen, sodann filtrirt und mit etwas Schwefelammonium nachgewaschen. Das darin Gelöste enthält die Körper der Unterabtheilung *B a.*: das Ungelöste wird nach *B b.* weiter untersucht.

*) Falls diese nicht vollständig durch Salzsäure (*A*) entfernt sind.

Gruppe B. a.

Diese enthält die in Schwefelammonium gelösten Schwefelmetalle oder Sulfosalze, wenn in der Lösung vorhanden waren: arsenige Säure, Arsensäure, Antimonoxyd und Antimonsäure, Zinnoxydul und Zinnsäure, Goldoxyd und Platinoxyd. Die Lösung wird auf folgende Art näher geprüft.

1. **Arsen** ist vorhanden, wenn die mit Schwefelammonium erfolgte Lösung durch Salzsäure gelb gefällt wird und in Ammoniak wieder löslich ist; wenn ferner der Niederschlag auf einem Porzellanscherben sich völlig verflüchtigen lässt, und mit Soda gemengt im Glasröhrchen einen metallischen Anflug liefert.

2. **Antimon**, wenn der mit Soda gemengte Niederschlag auf Kohle ein sprödes Metallkorn giebt, und zugleich weisser Rauch erscheint.

3. **Zinn**, wenn das mit Soda auf Kohle erhaltene Metall aus dehnbaren Flimmern oder Kügelchen besteht.

Es lassen sich diese drei Metalle, wenn sie zusammen vorkommen, trennen, durch Versetzen der durch Schwefelammonium erfolgten Lösung mit etwas Schwefelsäure, wodurch ein flockiger gelber oder orangefarbener Niederschlag erfolgt. Dieser wird gesammelt, ausgewaschen, und mit einer konzentrirten Lösung von anderthalb kohlensaurem Ammoniak behandelt. Die Lösung enthält das Schwefelarsen. Den ungelösten Theil übergiesst man mit Salzsäure, welcher ein wenig chlorsaures Kali beigemischt ist, und erwärmt die Lösung mit einem Stückchen metallischen Zinks, wodurch ein schwarzes Metallpulver ausgeschieden wird. Dieses wird nach dem Auswaschen mit verdünnter Salzsäure erwärmt, und der Lösung einige Tropfen Quecksilberchlorid zugesetzt, wodurch bei Gegenwart von Zinn eine weisse oder graue Fällung erfolgt. Das Antimon geht nicht in Lösung, und kann vor dem Löthrohr weiter untersucht werden.

Sicherer erfolgt die Trennung der drei Metalle, wenn anstatt durch anderthalb kohlensaures Ammoniak das Arsen auf folgendem Wege ausgeschieden wird. Die Schwefelverbindungen werden in Salpetersäure völlig oxydirt, die freie Säure verdunstet, kohlensaures und salpetersaures Natron dem Rückstand zugesetzt, dieser gut getrocknet und in einem Porzellantiegel geglüht. Man behandelt die erkaltete Masse mit weingeisthaltigem Wasser und filtrirt. Das Arsen ist als arsensaures Natron in der Lösung, das Zinn als zinnsaures Natron. Der Niederschlag enthält antimonsaures Natron (Probe mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr). Die Lösung ist auf Arsen im *Marsh*'schen Apparate zu prüfen. Wird sie eingedampft, und mit Soda und Cyankalium auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, so bleiben, wenn Zinn vorhanden ist, ductile Metallkörner zurück.

4. **Gold** wird erkannt durch eine bräunliche Fällung von metallischem feinem Goldpulver auf Zusatz von Eisenvitriollösung zu der ursprünglichen sauren Flüssigkeit.

5. **Platin**, ist erkennbar durch Zusatz von etwas Salmiaklösung zu der nicht zu verdünnten sauren Lösung, Abdampfen bis fast zur Trockne und Uebergiessen mit starkem Weingeist, der ein gelbes Pulver Chlorplatinammonium, das beim Erhitzen zu schwarzem metallischem Platin wird, zurücklässt.

Gruppe B. b.

Was sich beim Behandeln des durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlags mit Schwefelammonium nicht löst, kann sein: die Schwefelverbindung des Kupfers, Blei's, Wismuths, Cadmiums, oder Quecksilbersulfid; ferner, wenn zum anfänglichen Ansäuern nicht Salzsäure, sondern Salpetersäure angewendet worden, Sibersulfid, oder die dem Oxydul entsprechende Schwefelverbindung des Quecksilbers.

Man erwärmt den Niederschlag mit Salpetersäure und trennt die Lösung α von dem etwa ungelöst Gebliebenen (noch aufzubewahrenden) β.

α. 1) In der Lösung findet man: dass Blei vorhanden, wenn sie mit Schwefelsäure einen weissen Niederschlag giebt. (Dieser mit Soda gemengt und auf Kohle geschmolzen giebt ein weiches Bleikorn.)

2) dass Silber vorhanden (nur möglich, wenn Salzsäurezusatz vermieden worden), wenn in der vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Flüssigkeit mit Salzsäure ein weisser, in Ammoniak wieder löslicher Niederschlag erfolgt.

3) Dass Wismuth vorhanden, zeigt sich, wenn in der vom Blei und Silber, durch Schwefelsäure und Salzsäure befreiten, abfiltrirten Flüssigkeit mit Ammoniak ein weisser Niederschlag erzeugt wird, der im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich ist, aber mit wenig Salzsäure gelöst aus der Lösung durch Wasserzusatz niederfällt.

4) Kupfer zeigt sich, wenn Ammoniakzusatz im Ueberschuss eine tiefblaue Lösung hervorbringt.

5) Cadmium wird erkannt, wenn die Lösung durch Ammoniakzusatz farblos bleibt, und mit Schwefelwasserstoff eine gelbe Fällung darin entsteht. Neben Kupfer — wenn die nach Abscheidung des Wismuths erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit mit Salzsäure übersättigt etwas konzentrirt und mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss versetzt wird, wodurch das Cadmium als weisser Niederschlag sich abscheidet, das Kupfer aber sich mit blauer Farbe auflöst.

β. Der mit Schwefelwasserstoff hervorgebrachte Niederschlag ist nicht, oder nur theilweise in Salpetersäure löslich.

Das Ungelöste kann sein:

1) Schwefel, gelblich oder graugelb oben aufschwimmend; siehe Vorprüfung.

2) Schwefelsaures Bleioxyd, weisses, schweres Pulver, durch Einwirkung der Salpetersäure auf Schwefel entstanden. In diesem Fall

ist gewöhnlich ein Theil des Blei's in der Lösung α., der Niederschlag, wie dort angegeben, zu prüfen.

3) Schwefelquecksilber (nur als Sulfid möglich, wenn zur Lösung vorher Salzsäure hinzugekommen), der Niederschlag giebt, mit Soda gemengt, im Glasrohr einen Anflug von Quecksilbertröpfchen. Quecksilberoxydulsalz giebt mit Salzsäure eine weisse Fällung, Oxydsalz nicht.

C. War mit Schwefelwasserstoff in der sauren Flüssigkeit kein Niederschlag entstanden, oder der entstandene durch Filtration beseitigt worden, so wird zur Aufsuchung weiterer Basen der Lösung (dem Filtrat) zuerst etwas Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, dann etwas Salmiaklösung und zuletzt Schwefelammonium zugesetzt.

Entsteht dadurch kein Niederschlag, so wird nach *D.* weiter verfahren. Entsteht ein Niederschlag, so wird filtrirt, die Lösung (siehe *D.*) aufbewahrt und der Niederschlag, wie folgt, behandelt.

Gruppe C.

Diese kann enthalten: Eisen, Nickel, Kobalt, Mangan, Zink, Uran, Thonerde, Chrom, und (bei Gegenwart von Kleesäure oder Phosphorsäure) Kalkerde, Baryterde, Strontianerde, und auch Bittererde wenn Phosphorsäure zugegen ist.

Ist der entstandene Niederschlag

a) schwarz, so deutet diess auf Eisen, Kobalt, Nickel, Uran (auch andere Basen können aber gleichzeitig darin versteckt sein), siehe *C.* 1. *a.*

b) grünlich — Chromoxyd;

c) fleischfarben — Manganoxydul; beide so blass, dass sie sich, gemengt mit weissen Niederschlägen, schwer erkennen lassen, siehe *C a.*

d) weiss; es kommt hier darauf an, ob die Substanz in Wasser löslich war; in diesem Fall ist wahrscheinlich, dass (neben den zu Täuschungen Anlass gebenden Niederschlägen von Chrom und Mangan) nur Zinkoxyd oder Thonerde die weisse Fällung veranlasst habe; war die Substanz aber eine solche, die sich nur mit Hülfe einer Säure lösen liess, so kann der weisse Niederschlag auch Bittererde, Kalkerde, Strontian- oder Baryterde enthalten. (Das phosphorsaure Salz der erstern, die phosphorsauren und kleesauren Salze der letztern drei Basen sind in Wasser nicht, oder sehr schwer, in Säuren aber leicht löslich; diese Basen aber werden durch Schwefelammonium gefällt, wenn Phosphorsäure, resp. Kleesäure, zugleich mit ihnen in der Lösung ist, siehe *C. b. β.*

C a. Der mit Schwefelammonium hervorgebrachte Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen, vom Filter in ein Kölbchen gebracht und mit Salzsäure unter Zusatz einiger Tropfen Salpetersäure erhitzt.

(Es kann von Nutzen sein zuerst verdünnte Salzsäure anzuwenden; diese löst die Oxyde und Schwefelverbindungen *C* sämmtlich — mit Ausnahme von Schwefelnickel und Schwefelkobalt, die dann für sich nach *C b.* untersucht werden können.) Die Lösung wird mit Aetznatronlauge im Ueberschuss versetzt. Erhält man dadurch eine vollständige oder theilweise Lösung, so wird damit nach *C a.* 1. 2. 3. verfahren; bleibt ein Niederschlag, so wird dieser nach *C b.* weiter behandelt.

1) Die alkalische Lösung wird längere Zeit gekocht; ein dadurch erfolgender Niederschlag, durch Filtration getrennt und vor dem Löthrohr geprüft, wird sich als Chromoxyd ergeben.

2) Das Filtrat davon wird zum Theil mit Schwefelwasserstoff versetzt; ein hiedurch bewirkter Niederschlag ist Schwefelzink. (Prüfung des gesammelten Niederschlags vor dem Löthrohr mit Kobaltlösung, siehe Vorprüfung.)

3) Erfolgt dadurch kein Niederschlag, wird aber ein solcher in einem andern Theile der alkalischen Lösung (*C a.*) bewirkt durch Sättigen derselben mit Salzsäure und Versetzen mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak, so ist dieser Thonerde. (Prüfung vor dem Löthrohr mit Kobaltlösung, siehe Vorprüfung.)

C b. Es wird beim Versetzen mit überschüssigem Aetznatron (oder Kali) ein Niederschlag erzeugt. Dieser kann enthalten die Oxyde des Eisens, Kobalts, Nickels, Mangans, Urans; ferner phosphorsaure oder kleesaure alkalische Erden, auch vielleicht Fluorkalium, und weil die Trennung mit Aetznatron möglicherweise nicht ganz vollständig erfolgte — Zinkoxydspuren. Man löst den mit Aetznatron bewirkten Niederschlag *C b.* wieder in verdünnter Salzsäure auf, versetzt die Lösung zuerst mit Salmiak, dann mit Aetzammoniak.

Es bleiben gelöst Kobalt-, Nickel-, Mangan-, und (möglicherweise vorhandenes) Zinkoxyd, siehe *α*; gefällt werden alle übrigen oben *C b.* genannten Oxyde und Salze, die von der Lösung getrennt werden, siehe *β*.

α. Die mit Salmiak und Ammoniak versetzte Lösung wird mit Essigsäure angesäuert, Schwefelwasserstoff zugesetzt und erwärmt.

Dadurch wird gefällt:

1) Schwefelkobalt; vor dem Löthrohr erkennbar, wenn nicht zugleich Schwefelnickel vorhanden ist (siehe Vorprüfung).

2) Schwefelnickel.

Man löst den Niederschlag, der Schwefelnickel und möglicherweise Schwefelkobalt enthält, in Salzsäure, setzt Cyankalium im Ueberschuss zu und kocht; zur gekochten Lösung setzt man einige Tropfen Salzsäure; ein darauf erfolgender Niederschlag zeigt die Anwesenheit von Nickel an. In die Lösung kann, was jedoch ohne Erwärmung ge-

schehen muss, nachdem sie mit Aetznatron versetzt worden, noch Chlor eingeleitet werden; eine Spur von Nickel bewirkt, dass sie in diesem Falle schwarz wird. Die Lösung kann nach dem Verdunsten und Glühen leicht auf einen Gehalt an Kobalt geprüft werden.

Gelöst bleibt nach Zusatz von Schwefelwasserstoff zur essigsauren Lösung (α) Manganoxydul. Die Lösung wird verdampft, der Rückstand vor dem Löthrohr auf Mangan geprüft (siehe Vorprüfung).

β. Die mit Salmiak und Ammoniak gefällten Oxyde oder Salze werden geschieden, indem man den Niederschlag mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, worin Uranoxyd gelöst wird, das, wie bei der Vorprüfung angegeben, näher zu untersuchen ist. Alles, was sonst in diesem Niederschlage enthalten sein konnte, bleibt ungelöst. Man löst den ganzen Niederschlag mit Salzsäure, und prüft der Reihenfolge nach in besonderen Portionen.

1) Auf Eisenoxyd, durch Zusatz von Blutlaugensalzlösung. Es entsteht ein blauer Niederschlag, wenn dasselbe vorhanden ist.

2) Eine andere Portion der salzsauren Lösung wird, falls Eisen im eben vorangegangenen Versuch gefunden worden, mit Weinsäure und sodann mit überschüssigem Ammoniak, hat sich aber kein Eisen gezeigt, nur mit überschüssigem Ammoniak (ohne Weinsäure) versetzt. Wenn dadurch kein Niederschlag erfolgt, so sind phosphorsaure oder kleesaure alkalische Erden nicht vorhanden. Wenn aber dadurch ein Niederschlag entsteht, so können beide vorhanden sein, und man glüht zu ihrer Nachweisung einen Theil des gesammelten Niederschlags auf Platinblech. Wird der geglühte Rückstand, mit Salzsäure übergossen, mit Brausen gelöst, so schliesst man auf Anwesenheit kleesaurer Verbindungen. Ob phosphorsaure alkalische Erden (vielleicht zugleich mit kleesauren) vorhanden seien, prüft man durch Glühen des ganzen Niederschlags auf Platinblech, Wiederauflösen in Salzsäure, Zusatz von essigsaurem Natron und wenig Eisenchlorid, und Kochen; entsteht dadurch ein gelbbrauner Niederschlag, so ist Phosphorsäure vorhanden.

In der vom gelbbraunen phosphorsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit ist nun noch nach Zerstörung der Kleesäure und Abscheidung der Phosphorsäure

3) Baryterde, Strontianerde, Kalk- und Bittererde zu suchen.

Diess geschieht (nach Fällung überschüssig zugesetzten Eisenchlorids mittelst Ammoniak und Filtration) durch Zusatz von Gypslösung zur angesäuerten Auflösung, die bei Baryterde sogleich, bei Strontianerde nach einiger Zeit eine Fällung veranlasst. Kalkerde zeigt sich, wenn oxalsaures Ammoniak einen weissen Niederschlag hervorbringt. Bittererde findet sich, wenn aus der Lösung, aus welcher Phosphorsäure mit essigsaurem Natron und Eisenchlorid ausgeschieden

worden, die Kalk-, Baryt- und Strontianerde durch kohlensaures Ammoniak gefällt sind, dann diese filtrirt und mit phosphorsaurem Natron versetzt wird. Ein Niederschlag beweist die Gegenwart von Bittererde.

D. Die Flüssigkeit, in welcher durch Schwefelwasserstoff (*B*) oder Schwefelammonium (*C*) entweder kein Niederschlag erfolgte, oder die von den durch diese Reagentien erzeugten Niederschlägen abfiltrirte, wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs gekocht und nöthigenfalls filtrirt. Sie wird sodann (oder die ursprüngliche Lösung, wenn man weiss, dass Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium keine Niederschläge darin hervorbringen) mit Salmiak und hierauf mit Lösung von kohlensaurem Ammoniak und etwas Aetzammoniak vermischt und erhitzt. Ein entstehender Niederschlag wird durch Filtration getrennt (das Filtrat nach *E* behandelt) und mit dem Niederschlag wie folgt verfahren.

Gruppe D.

Sie enthält Baryterde, Strontianerde, oder Kalkerde. Der Niederschlag wird mit Salzsäure übergossen, worin er sich löst. Ein Theil der Lösung wird mit Gypswasser versetzt; erfolgt sogleich ein weisser Niederschlag, so zeigt diess Baryt an, erfolgt er erst nach einiger Zeit, so ist Strontian zu vermuthen. Wenn sich gar keine Trübung zeigt, so ist nur Kalk vorhanden.

Weil Baryt neben Strontian durch die vorangegangene Probe angezeigt sein kann, so wird ein Theil der salzsauren Lösung zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit Alkohol vermischt und filtrirt. Das Filtrat wird angezündet; zeigt die Flamme karminrothe Ränder, so ist Strontian vorhanden. Um Kalkerde, die ebenfalls neben Baryt und Strontian vorhanden sein kann, nachzuweisen, wird ein anderer Theil der salzsauren Lösung (falls die vorangegangene Reaktion Baryt oder Strontian nachwies, werden diese zuerst mit Schwefelsäure gefällt und filtrirt) mit etwas Ammoniak und kleesaurem Ammoniak versetzt. Ein weisser Niederschlag gesammelt, stark geglüht und befeuchtet, Curcuma röthend, beweist Gegenwart von Kalkerde.

Gruppe E.

Die Flüssigkeit, in welcher entweder kein Niederschlag durch Schwefelwasserstoff (*B*), Schwefelammonium (*C*), oder kohlensaures Ammoniak (*D*) hervorgebracht worden, oder welche nach Abscheidung der erzeugten Niederschläge durch Filtration sich ergeben hat, kann nun noch enthalten: Bittererde, Ammoniak, Kali und Natron.

1) Bittererde wird erkannt durch Zusatz von phosphorsaurem Natron und Ammoniak zu einem Theil der Lösung, wodurch ein weisser Niederschlag entsteht, wenn sie zugegen ist.

2) Ammoniak ist in der ursprünglichen Lösung oder dem ungelösten Körper (nie vorhanden in einer nur durch Alkalien auf-

schliessbaren Substanz) durch Mengen desselben mit Aetzkalk und Erhitzen in einem Gläschen nachweisbar durch die starkriechenden Dämpfe, welche genähertes feuchtes Curcumapapier röthen, und in der Nähe eines mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Glasstabes weisse Nebel erzeugen.

3) Kali und Natron werden in einem ferneren Theil der Flüssigkeit *E* gesucht, und zwar, wenn die Reaktion (*E*. 1) auf Bittererde erfolglos blieb, durch Abdampfen der Lösung zur Trockne, Glühen des Rückstandes, Wiederaufnahme in wenig Wasser und Theilung der Lösung in drei Portionen.

α. Kali zeigt sich in der einen (nicht zu sehr verdünnten) Portion bei Weinsäurezusatz durch einen weissen körnigen Niederschlag, oder sicherer, durch Versetzen der Lösung mit etwas Chlorplatin, Abdampfen auf dem Wasserbad und Behandeln mit Weingeist, der ein gelbes (beim Glühen schwarz werdendes) Pulver ungelöst zurücklässt.

β. Natron lässt sich in der zweiten Portion erkennen, wenn auf Zusatz von metaantimonsaurem Kali eine Fällung erfolgt.

Tritt die Reaktion *α*. und *β*. ein, so sind beide, wenn keine eintritt, keines von beiden vorhanden.

Hat die Probe (*E*. 1) die Bittererde angezeigt, so ist Kali und Natron, nur auf etwas umständlicherem Wege, nachweisbar. Die dritte Portion der Lösung *E*. wird zur Trockne abgedampft, geglüht, und der Rückstand in Wasser aufgenommen. Die erhaltene Lösung wird bis zur alkalischen Reaktion mit Barytwasser versetzt und filtrirt. Im Filtrat wird der überschüssige Baryt mit verdünnter Schwefelsäure entfernt, filtrirt, und das Schwefelsäureüberschuss enthaltende Filtrat zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird in wenig Wasser gelöst und in Hälften getheilt, mit welchen, wie oben *E*. 3) *α*. und *β*. angegeben, verfahren wird.

§ 20. **Auffindung der Säuren oder der sie vertretenden nichtmetallischen Stoffe.**

A. Vorprüfungen.

Man unterscheidet zunächst die in Wasser löslichen von den nur in Säuren löslichen, und den nur durch Alkalien aufschliessbaren Körpern.

a) Die Substanz ist in Wasser löslich (oder ein Theil davon, dessen Lösung man prüfen kann).

Man erhitzt einen kleinen Theil der festen Substanz auf dem Platinblech oder im Kölbchen, um zu sehen, ob organische Stoffe (Säuren) vorhanden sind, in welchem Falle in der Regel Schwärzung und Ausstossen brenzlicher Dämpfe erfolgt; je nach dem Ergebniss dieses Versuchs nimmt man im Nachfolgenden auf organische Säuren Rücksicht oder nicht.

α. Auf Chromsäure, Arsensäure und arsenige Säure stiess man schon beim Aufsuchen der Basen; § 19. *B* und *C*.

β. Wenn beim Zusatz von verdünnter Salzsäure zu der wässrigen Lösung Aufbrausen erfolgt, so kann diess von Schwefelwasserstoff, (siehe unten *B*. 5.) oder Kohlensäure (*B*. 1.) herrühren.

γ. Wird die Lösung, mit Salzsäure und Zink gekocht, blau, so ist Molybdänsäure oder Wolframsäure vorhanden (*B*. 22 und 23).

δ. Wird einem andern Theil der Lösung ein Tropfen Eisenchlorid, das frei von überschüssiger Salzsäure ist, zugefügt, und dadurch eine blaue Färbung oder Fällung erzeugt, so ist Gerbsäure, oder Gallussäure (siehe *B*. 29 und 30) vorhanden.

ε. Eine weitere Probe der Flüssigkeit wird mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion versetzt und beim Entstehen eines Niederschlags filtrirt. (Hatte Salzsäure einen Niederschlag erzeugt, so muss von diesem abfiltrirt und die Lösung zu diesem Versuche verwendet werden.) Der Lösung wird Chlorbaryumlösung zugesetzt. Wenn dadurch ein Niederschlag entsteht, so kann er herrühren:

1) bei Abwesenheit organischer Säuren: von Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure (von der ersteren herrührend ist er in Salzsäure unlöslich). Die ganz neutral gemachte phosphorsäurehaltige Flüssigkeit fällt salpetersaure Silberoxydlösung gelb, und giebt mit Salmiak, Aetzammoniak und schwefelsaurer Bittererde versetzt einen Niederschlag (siehe übrigens *B*. 2. 7. 18. 19).

2) auch von Oxalsäure, Weinsäure, Citronsäure, die auch in genau gesättigter Lösung mit salpetersaurer Silberoxydlösung Fällungen bewirken; wovon ferner die Oxalsäure, mit Kalkwasser bis zur alkalischen Reaktion versetzt, einen sogleich erfolgenden in Essigsäure unlöslichen, die Weinsäure einen sogleich erfolgenden in Essigsäure löslichen, die Citronsäure einen erst nach dem Kochen erfolgenden in Essigsäure löslichen Niederschlag giebt (siehe *B*. 26. 27. 28).

3) von einigen Säuren, die, wenn vorhanden, bei richtig geleiteter Untersuchung schon nach dem oben Angeführten (*A*. *a*. *α* — *γ*) gefunden worden sein müssten, wie Chromsäure, Kohlensäure, Arsensäure, arsenige Säure.

ζ. Man setzt zu der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd.

Ein auch bei überschüssiger Salpetersäure bleibender Niederschlag rührt her von Chlor, Chlorwasserstoff, Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Cyanwasserstoff, Ferrocyanwasserstoff, Ferridcyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff. Letzterer ist schwarz, und die Säure konnte schon nach dem Obigen (*A*.

α., *β.*) entdeckt werden. Der von Ferridcyanwasserstoff ist rothbraun, die übrigen weiss oder gelblich weiss.

Der Niederschlag ist in Ammoniak leicht löslich, wenn er von Chlorwasserstoff und Cyanwasserstoff, schwer löslich, wenn er von Bromwasserstoff, und unlöslich, wenn er von Jodwasserstoff herrührt.

Diese sechs Säuren sind übrigens zu unterscheiden nach den unten angegebenen Merkmalen (*B.* 10., 13., 14., 15., 16).

η. Man versetzt die Lösung mit etwas schwefelsaurer Indigolösung und wenig Schwefelsäure; wird die blaue Farbe entfernt, so ist auf Salpetersäure (*B.* 9.), Chlorsäure (*B.* 11), unterchlorige Säure (*B.* 12) zu schliessen. (Auch freies Chlor bewirkt diess.)

ϑ. Es sind nun von den häufiger vorkommenden Säuren noch übrig: Essigsäure, schweflige Säure und Fluorwasserstoffsäure, über deren Unterscheidung die Angaben unter (*B.* 3. 17. 25) Aufschluss geben.

b) Man hat es mit einer nicht in Wasser, aber in Säuren löslichen Substanz zu thun.

Auch hier wird der Glühversuch auf Platinblech oder im Kölbchen vorgenommen, um über die Gegenwart organischer Säuren Aufschluss zu erhalten, da deren jetzt schon erkannte Abwesenheit viele Versuche erspart. Die anzustellenden Versuche sind:

α. Man übergiesst die zerriebene Substanz mit Salpetersäure und erwärmt. Aufbrausen kann von Kohlensäure (siehe *B.* 1. unten) oder von Schwefel, der die Salpetersäure zerlegt, so dass sie in röthlichen Dämpfen entweicht, herrühren. In der Lösung findet man alsdann Schwefelsäure (siehe *B.* 2.).

Es können entweichen violette oder braune Dämpfe von Jod oder Brom (die nach *B.* 14. und 15. näher zu untersuchen sind; siehe auch unten *b.* *ε.*).

β. Einen andern Theil der Probe versetzt man mit einer Lösung von kohlensaurem Kali und kocht; von einem entstandenen Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure übersättigt und einige Tropfen eisenchloridhaltiges Eisenchlorür zugesetzt, wodurch ein blauer Niederschlag erfolgt, wenn Cyanwasserstoff vorhanden ist (siehe *B.* 16).

γ. Ein anderer Theil der Masse oder der bei *α* gewonnenen Lösung in Salpetersäure wird mit Ueberschuss dieser Säure versetzt, und salpetersaure Silberoxydlösung zugegeben; ein weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag zeigt Chlor.

δ. Ein Theil der mit Salzsäure gelösten und damit übersättigten Substanz wird mit Chlorbaryum versetzt; ein Niederschlag beweist Schwefelsäure.

ε. Jod findet sich, wenn eine mit konzentrirter Schwefelsäure erwärmte kleine Menge der Substanz Dämpfe entwickelt, die ein feuchtes mit Stärkmehlkleister bestrichenes Papier (oft erst nach einiger Zeit) bläuen.

ζ. Borsäure (siehe unten *B.* 18.), Kieselsäure (s. unten *B.* 19.), Fluorwasserstoff und Bromwasserstoff (s. unten *B.* 14 u. 17.), Chromsäure, Arsen und arsenige Säure fanden sich bei Gelegenheit der Aufsuchung der Basen (*B.* *α.* *ζ.*).

η. Phosphorsäure und Kleesäure, wenn sie sich an alkalische Erden gebunden fanden, sind schon bei Gelegenheit der Aufsuchung der Basen (siehe § 19. *C.* *b.* *β.*) erkannt worden. Waren sie aber an schwermetallische Oxyde gebunden, so sind sie in der Flüssigkeit nachzuweisen, aus der durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium die Basen ausgeschieden wurden (wie, siehe diesen §, *A.* *a.* *ε.*, oben).

ϑ. Ein Theil der salzsauren Lösung wird mit Ammoniak versetzt, und falls dadurch eine Fällung entsteht, filtrirt, und dem alkalischen Filtrat etwas Chlorkaliumlösung zugefügt; entsteht dadurch ein in Essigsäure löslicher Niederschlag, so hat man Weinsäure, entsteht dieser erst nach dem Kochen, so ist Citronsäure vorhanden. Ist er in Essigsäure unlöslich, und kann auch in der ammoniakalischen Lösung durch Gypsolution hervorgebracht werden, so ist die Säure Kleesäure.

ι. Molybdänsäure und Wolframsäure, s. diesen §, *A.* *a.* *γ.*

c) Die Masse hat sich nicht, oder nur zum Theil in Säuren gelöst; der Rückstand ist mit Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, oder sicherer in einem Tiegel mit 4 Theilen trocknem kohlensaurem Natron bis zum ruhigen Fliessen geglüht worden.

1) Die erkaltete Masse wird mit heissem Wasser gelöst und filtrirt, der Rückstand auf dem Filter ausgewaschen, und zunächst die Lösung untersucht. Löst sich nichts anderes, als der Ueberschuss des Aufschliessungsmittels, so verfährt man nach *c.* 2., mit dem Rückstand nach *c.* 3. unten.

α. Man setzt zu einem Theil der Lösung reine Salpetersäure, bis sie nicht mehr braust und stark Lacmuspapier röthet. (Der Gebrauch des entweichenden Gases giebt Andeutung, ob Schwefelwasserstoff vorhanden.) Erfolgt dadurch ein Niederschlag, so wird er auf einem Filter gesammelt, oder die klare Flüssigkeit über ihm, nachdem er sich zu Boden gesetzt hat, abgegossen, und die ausgeschiedene Masse näher geprüft. Dabei ist besonders auf Kieselsäure zu achten, welche übrigens in der Flüssigkeit enthalten sein kann, ohne sichtbar durch Salpetersäure abgeschieden zu werden; man hat sie nach *B.* 19 unten aufzusuchen.

β. Zu einem andern Theil der mit Salpetersäure versetzten Flüssigkeit (oder der vom Niederschlag *α.* abfiltrirten Lösung) wird etwas einer

Lösung von salpetersaurem Silberoxyd gesetzt; ein dadurch entstehender weisser oder weisslicher Niederschlag deutet auf Chlor (*B*. 10. 14., 15., 16.).

γ. Zusatz einer Lösung von Chlorbaryum zu der angesäuerten Flüssigkeit (*c*. 1.) zeigt, wenn ein Niederschlag erfolgt, Schwefelsäure an.

δ. Borsäure, Kieselsäure und Fluorwasserstoffsäure, siehe unten *B*. 18., 19. und 17.

ε. Phosphorsäure. Man neutralisirt die angesäuerte Flüssigkeit (*c*. 1.) genau und setzt Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zu, wodurch ein gelblicher Niederschlag entsteht. Zu einem andern Theil der salpetersauren Lösung (*c*. 1.) setzt man Ammoniak (filtrirt, falls ein Niederschlag erfolgt), versetzt die Lösung mit Salmiaklösung und schwefelsaurer Bittererde, wodurch im Fall der Gegenwart von Phosphorsäure ein Niederschlag erfolgt.

2) Wenn die Lösung in Wasser nur kohlensaures Natron ergiebt, so wird die geglühte Masse mit verdünnter Salpetersäure oder Salzsäure aufgelöst, und die Lösung, wie oben (*c*. 1.), zur Auffindung der Säuren oder nichtmetallischen Stoffe benutzt.

3) Es kann immer noch Rückstand, in Wasser unlöslich, in verdünnten Säuren schwerlöslich oder unlöslich bleiben. Diesen prüft man zunächst, ob er ausgeschiedene Metallkörner oder Flimmern zeigt, sondert und löst diese in Säuren, zur Untersuchung wie bei der Auffindung der Basen angegeben. Oder man prüft, ob er Kohle enthält; diese wird, mit etwas Salpeter gemengt und erhitzt, unter Erglimmen zerstört werden. Ist die Lösung durch Schmelzen mit Salpeter erfolgt und die Farbe derselben gelblich, und entsteht darin nach Zusatz von Salpetersäure ein Niederschlag mit Bleizuckerlösung, so war das Ungelöste Chromoxyd.

B. Nähere Nachweise zur Erkennung der einzelnen Säuren oder nichtmetallischen Stoffe.

1. **Kohlensäure.** Durch die Erscheinung des Aufbrausens bei Zusatz von Säuren zu der Flüssigkeit, oder dem gepulverten Körper; also schon beim Lösungsversuch erkennbar. In wässriger Lösung an Alkalien gebunden, verräth sie sich zuweilen durch Eintauchen von Curcumapapier, das durch solche Lösung (jedoch nicht immer) gebräunt wird.

2. **Schwefelsäure.** Durch Zusatz von Chlorbaryum zu einem Theil der Flüssigkeit, der vorher mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert worden. (Weisse Trübung.)

3. **Schweflige Säure.** Wird am Geruch nach verbrennendem Schwefel erkannt; durch Zusatz von Salpetersäure und Erwärmen wird sie in Schwefelsäure verwandelt (siehe deren Reaktion). Mit etwas Salzsäure

versetzt, wird aus ihr durch ein hineingestelltes Zinkstück Schwefelwasserstoff entwickelt. (Sie wird sich schon bei der Auflösung mit Säuren kundgeben.)

4. **Unterschweflige Säure** (dithionige Säure). Liefert mit Salzsäure erwärmt schwefliges Gas und Schwefel fällt nieder; zeigt übrigens das bei schwefliger Säure angegebene Verhalten.

5. **Schwefelwasserstoff.** Gas, nach faulen Eiern riechend; ein in Bleizuckerlösung getauchtes Papier braun färbend, in Lösung die gleichen Eigenschaften zeigend, und durch Salzsäure aus seinen Lösungen auszutreiben. Salpetersäure scheidet aus ihren Lösungen beim Erwärmen Schwefel aus, und bei fortgesetzter Einwirkung bildet sich Schwefelsäure. (Zu beachten beim Auflösen der Substanz.)

6. **Schwefel.** Zeigt sich als solcher nicht in wässrigen, noch sauren Auflösungen, sondern als Schwefelsäure oder Schwefelwasserstoff.

Er, so wie alle seine Verbindungen geben mit Soda auf Kohle Schwefellebern, die, auf ein Silberblech gelegt und befeuchtet, einen schwarzbraunen Fleck und sonst die Reaktion des Schwefelwasserstoffs (5) zeigen. Verbrennt, nach schwefliger Säure riechend, ohne Rückstand. Mit Salpetersäure gekocht bildet er Schwefelsäure.

7. **Phosphorsäure** (gewöhnliche, dreibasische). In neutralen Lösungen durch salpetersaures Silberoxyd gelber, in Salpetersäure und Ammoniak löslicher Niederschlag. Chlorkalium oder Chlorbaryum ebenfalls in neutralen Lösungen weisse Niederschläge, in Essigsäure wieder löslich.

Bittersalz und gleichzeitig Ammoniak geben weisse, in Ueberschuss von Ammoniak ganz unlösliche Niederschläge. Essigsaures Natron und wenig Lösung von Eisenchlorid zugesetzt und gekocht, liefert rothbraune Färbung.

Sehr geringe Mengen Phosphorsäure findet man durch Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak und überschüssige Salpetersäure und Erhitzen, durch Bilden eines gelben Niederschlags.

8. **Phosphor,** mit Metallen verbunden vorkommend, wird durch Salpetersäure oder Salpetersalzsäure in Phosphorsäure verwandelt; der freie wird leicht an seinen Eigenschaften erkannt.

9. **Salpetersäure.** Verdünnte Lösungen sind durch Abdampfen etwas zu konzentriren; Zusatz eines Tropfens Indigolösung, einiger Tropfen Schwefelsäure und Erwärmen führt das Blau in Braungelb über. Mit Salzsäure vermischt und durch Verdampfen konzentrirt, wird aus den Lösungen Chlor entwickelt und in der Mischung ein Blättchen ächten Blattgoldes gelöst. Mit Kohle gemengt und erhitzt geben ihre Salze Verpuffungen. Sehr geringe Spuren lassen sich nachweisen durch Zusatz reinen Kaliumeisencyanürs und reiner konzentrirter Salz-

säure, Erwärmen, Sättigen mit kohlensaurem Ammoniak, nöthigenfalls Filtriren und Zusatz eines oder zwei Tropfen Schwefelammonium, wodurch eine violette oder eine purpurne Färbung entsteht.

10. **Chlorwasserstoffsäure** (Salzsäure) und Chlormetalle. Alle Lösungen, worin sie sich findet, liefern mit salpetersaurer Silberoxydlösung weisse, im Licht sich bläuende, in Aetzammoniak sich lösende, in Salpetersäure unlösliche Niederschläge. Mit salpetersaurer Quecksilberoxydullösung erfolgen weisse, in verdünnten Säuren unlösliche Niederschläge.

11. **Chlorsäure** entwickelt durch Zusatz von Chlorwasserstoff zu ihren Lösungen Chlor. Ihre Salze bleichen an und für sich nicht (wohl wenn sie frei, wie sie aber sehr selten, und in technischen Produkten nie vorkommt), erst nach Zusatz von Chlorwasserstoff. Ihre Salze verpuffen auf glühender Kohle; werden sie erhitzt, so bleibt Chlormetall zurück, in dessen Lösung sich Chlorwasserstoff (10) nachweisen lässt.

12. **Unterchlorige Säure** riecht dem Chlor ähnlich, wirkt bleichend auf organische Farbstoffe, sowie ihre Salze; Bleizuckerlösung wird zuerst weiss (Chlorblei), bei vermehrtem Zusatz braun (Bleisuperoxyd) durch diese gefällt. Die erhitzten Salze zeigen immer die Reaktion der Chlorwasserstoffsäure.

13. **Chlor.** In seinen gelösten Verbindungen an der Chlorwasserstoffreaktion (10) erkennbar. Frei oder in wässriger Lösung durch seinen Geruch, durch die Eigenschaft beim Schütteln mit Quecksilberchlorür dasselbe theilweise in Chlorid (in Wasser löslich, das Chlorür nicht) zu verwandeln (was mit unterchloriger Säure nicht erfolgt), durch seine bleichende Wirkung auf organische Farben, und seine bläuende auf ein Papier, das mit Stärkekleister, dem etwas Jodkaliumlösung beigemischt worden, zu erkennen.

14. **Brom** und **Bromwasserstoff.** Das freie in Lösung färbt Stärkmehl gelbroth. Die gelösten Brommetalle oder Bromwasserstoff, mit Chlorwasser und Aether geschüttelt, färben denselben rothbraun oder gelb von ausgeschiedenem Brom. An Aetzkali giebt dieser Aether das Brom ab, aus welcher Verbindung es durch Erwärmen mit Schwefelsäure in rothen, Stärkmehl-Kleisterpapier rothgelb färbenden Dämpfen abgeschieden wird.

15. **Jod** und **Jodwasserstoff.** Das freie in Lösung färbt Stärkmehlkleister rothviolett bis blau, Schwefelwasserstoff roth; ebenso die Lösung der Jodmetalle, wenn sie zuerst mit etwas Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure versetzt worden sind. Die löslichen Jodmetalle fällen salpetersaures Quecksilberoxydul grüngelb, salpetersaures Quecksilberoxyd roth, Silberlösung weissgelblich, der Niederschlag ist in Salpetersäure unlöslich.

16. **Cyanwasserstoff** (Blausäure), Ferrocyan- und Ferridcyanwasserstoffsäure und Cyanmetalle. Die freie Säure ist flüchtig, von betäubendem Bittermandelgeruch, aus den Lösungen der Cyanmetalle leicht durch Salzsäure und Erhitzen auszutreiben. Wird einer Cyanwasserstoff haltenden Lösung zuerst Aetznatronlauge, dann etwas an der Luft gestandene Eisenvitriollösung zugesetzt, geschüttelt und endlich Salzsäure zugegeben, so erfolgt ein blauer Niederschlag.

Die löslichen Cyanmetalle geben (mit Ausnahme des Cyanquecksilbers) in einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd einen weissen Niederschlag, der sich nicht in Salpetersäure, aber in Aetzammoniak löst. Die Ferrocyan- und Ferridcyanmetalle geben ebenfalls Niederschläge mit Silberlösung; erstere weisse, letztere rothbraune, die ebenfalls in Salpetersäure, aber auch in Ammoniak unlöslich sind. Letztere wird durch Ammoniak weiss. Die löslichen Ferrocyanmetalle geben mit Eisenoxydsalzen, die löslichen Ferridcyanmetalle mit Eisenoxydulsalzen sogleich blaue Niederschläge.

17. **Fluorwasserstoffsäure.** Die freie Säure ist flüchtig, wird aus ihren Verbindungen, den Fluormetallen, durch Schwefelsäure und Erwärmen ausgetrieben; eine klare Glasplatte (oder besser ein Uhrglas, mit Wachsgrund überzogen, in den einige Schriftzüge eingegraben sind), über einen Platintiegel gelegt, worin das flusssaure Gas entwickelt wird, wird an den von Wachs blossgelegten Stellen matt.

18. **Borsäure.** Die freie Säure giebt, mit Weingeist vermischt, an und für sich, ihre Verbindungen, nachdem etwas konzentrirte Schwefelsäure zugesetzt worden, beim Entzünden des Weingeists eine Flamme mit grünen Rändern.

19. **Kieselsäure** (Kieselerde). Sie ist, wie ihre Salze, mit Ausnahme der alkalischen, in Wasser unlöslich; sie löst sich in Flusssäure und wird bei hinreichender Menge der letzteren ganz verflüchtigt; einige ihrer Verbindungen lösen sich in andern Säuren; andere widerstehen auch diesen. Die freie ist löslich in kochenden Lösungen ätzender kohlensaurer Alkalien. Eine kieselerdehaltige Verbindung, mit Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure versetzt, zur Trockne verdampft, lässt nach dem Wiederaufnehmen in Wasser und wenig Salzsäure die Kieselerde als ein feines Pulver zurück, das in nicht zu viel Soda auf dem Platindraht zu einem klaren und nach dem Abkühlen klar bleibenden Glase sich lösen lässt.

20. **Arsensäure.** Wird sie oder eine Verbindung derselben mit Soda auf Kohle in der innern Löthrohrflamme erhitzt, so entwickelt sich ein knoblauchähnlicher Geruch. Wird zu ihrer Lösung oder der eines Salzes etwas Bittersalz, sodann Ammoniak und etwas Salmiak zugesetzt, so erfolgt ein weisser Niederschlag.

21. **Arsenige Säure** zeigt vor dem Löthrohr das Verhalten der Arsensäure, nicht das nämliche aber gegen Bittersalz und Salmiak, wodurch sie unterscheidbar sind. Andere Nachweise siehe arsenige Säure § 19. Gruppe B. 2.

22. **Molybdänsäure** giebt wie ihre Verbindungen in der innern Löthrohrflamme mit Phosphorsalz grüne, mit Borax braune Perlen, die in der äussern Flamme heller, gelbgrünlich werden. Die mit Salzsäure versetzte Lösung wird durch einen hineingesteckten Zinkstab blau.

23. **Wolframsäure** wird mit Phosphorsalz in der innern Flamme des Löthrohrs blau (eisenhaltige roth), welche Farbe in der äussern Flamme wieder verschwindet. Wird dem Glas ein Zinnsplitter zugesetzt, so wird auch bei Eisengehalt das Glas blau oder grün. Mit Borax giebt sie in der innern Flamme ein goldnes Glas.

24. **Chromsäure.** Die Lösungen, ihre Salze fällen lösliche Baryt- und Bleioxydsalze gelb, Silbersalze und Quecksilberoxydulsalze roth; Salpetersäure löst diese Niederschläge auf. Mit Salzsäure und Weingeist gemischt, werden die Lösungen grün. Schwefelwasserstoff bringt in ihren Lösungen das Gleiche hervor.

25. **Essigsäure** ist flüchtig, von bekanntem charakteristischem Geruch und lässt sich aus ihren Verbindungen durch Erwärmen mit Schwefelsäure austreiben. Die aus Salzen u. s. w. durch Destillation mit wässriger Schwefelsäure aus einer Retorte in die Vorlage getriebene Säure liefert mit überschüssiger zerriebener Bleiglätte längere Zeit zusammengelassen eine Curcumapapier röthende Flüssigkeit. Essigsaures Salz (oder Essigsäure mit Aetznatron gesättigt) färbt einen Tropfen Eisenchlorid blutroth. Durch Erhitzen eines essigsauren Salzes mit Schwefelsäure und etwas Weingeist entwickelt sich der angenehme Geruch nach Essigäther.

26. **Weinsäure.** Dieselbe, sowie ihre Salze verbreiten beim Erhitzen einen leicht wieder erkennbaren Geruch. Die Lösung der Säure oder eines ihrer Salze giebt mit Kalkwasser einen weissen, in Säuren löslichen Niederschlag. Gypslösung bringt diesen Niederschlag nicht hervor. Essigsaures Kali bringt in ihren nicht zu verdünnten Lösungen sogleich oder nach Zusatz von Essigsäure einen krystallinisch körnigen Niederschlag von Weinstein hervor.

27. **Kleesäure.** Die freie Säure, so wie ihre in Wasser oder in Essigsäure löslichen Salze geben mit Gypslösung versetzt einen weissen, in Essigsäure und Ammoniak nicht, aber in Salz- und Salpetersäure löslichen Niederschlag. Sie selbst oder ihre Salze werden beim Erwärmen mit Schwefelsäure nicht geschwärzt, und entwickeln Kohlensäure und Kohlenoxyd.

28. **Citronsäure.** Die freie Säure in wässriger Lösung wird durch Kalkwasser in der Kälte nicht, aber bei überschüssigem Kalk in der

Hitze weiss gefällt. Ein neutrales Salz derselben, mit Chlorkalium versetzt, giebt erst nach dem Erhitzen eine Fällung.

29. **Gerbsäure.** Schwefelsäure bringt einen Niederschlag in ihren Lösungen hervor; ebenso eine Lösung von Leim. Bringt man ein Stückchen von thierischer Haut in ihre Auflösung, so wird sie von dieser völlig aufgenommen. Eisenoxydsalze geben eine blauschwarze Fällung.

30. **Gallussäure.** Ihre Lösung wird durch Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze dunkelblau, durch Leimlösung aber nicht gefällt, die Haut zieht sie nicht an.

IV. Kapitel.

Prüfung des Brunnen- und Flusswassers, und Bestimmung darin gelöster Körper, vornehmlich solcher, von welchen die Härte des Wassers herrührt.

§ 21. Das Wasser der Quellen, Bäche und Flüsse ist nur in den seltensten Fällen frei von Beimengungen. Diese sind theils gasförmige, theils starre Körper, und stammen ab einerseits aus dem Pflanzen- und Thierreich, anderseits aus dem Mineralreich.

Von gasförmigen Körpern sind es hauptsächlich die Bestandtheile der Luft, die sich im sogenannten süssen Wasser aufgelöst finden, ferner namentlich Kohlensäure, und in seltenen Fällen in fauligen Wassern Schwefelwasserstoff und einige andere Gasarten.

Die festen Bestandtheile sind Kalk-, Bittererde- und alkalische Salze, sowie organische Materie, und in untergeordneter Menge Kieselsäure, Thonerde, Eisen, Mangan.

Es sind für viele technische Anwendungen namentlich die Kalkerde- und Bittererdesalze, nächst diesen die organischen Bestandtheile von nachtheiligem Einfluss, und es ist von Wichtigkeit, diese nachweisen und ihrer Menge nach bestimmen zu können.

Die Mittel, durch welche die verschiedenen, im Wasser aufgelöst vorkommenden Stoffe angezeigt werden, sind:

Kalkwasser: Niederschlag von kohlensaurem Kalk — Kohlensäure.

Salpetersaure Silberlösung, nachdem dieser vorher etwas reine Salpetersäure beigemischt worden: weisser, in Ammoniak wieder löslicher Niederschlag — Chlorverbindungen; schmutzig bräun-

licher Niederschlag in einem vorher schwach mit Salzsäure versetzten Wasser — Schwefelwasserstoffgehalt.

Ein Tropfen Indioglösung, mit dem Rückstand einer grössern auf dem Wasserbad verdampften Wassermenge zusammengebracht und unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure erwärmt, wird entfärbt — salpetersaure Salze.

Chlorbaryum in dem mit Salzsäure etwas angesäuerten Wasser: ein weisser Niederschlag — schwefelsaure Salze.

Kleesaures Ammoniak (oder Kleesäure mit Zusatz einiger Tropfen Aetzammoniak): weisser Niederschlag — Kalksalze.

Salmiaklösung, kohlensaures Ammoniak dem Wasser zugesetzt, vom Niederschlag abfiltrirt, Versetzen des Filtrates mit Lösung von phosphorsaurem Natron und etwas Ammoniak: ein weisser Niederschlag — Bittererde.

Es wird eine grössere Menge des Wassers, wenigstens 2 Liter, bis auf etwa ein Drittel seines Volumens verdampft, dann Barytwasser so lange hinzugesetzt, als noch ein Niederschlag erfolgt, erwärmt und filtrirt. Das Filtrat wird mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak versetzt und filtrirt, das Filtrat in einer Schale zum Trocknen eingedampft und zum Glühen erhitzt. Ist der überschüssige Baryt vollständig gefällt und zur Vertreibung der Ammoniaksalze hinlänglich erhitzt worden, und es bleibt ein Rückstand, so sind diess Alkalisalze. (Nur höchst selten ist deren Menge so gross, dass sie auf die Eigenschaften des Wassers wesentlich einwirken. Eine weitere Untersuchung, ob es Kali- oder Natronsalze seien, ist zu technischen Zwecken zu entbehren; siehe indessen Kap. III.)

Organische Materie wird gewöhnlich nachgewiesen durch Abdampfen des Wassers in einer gut gereinigten Retorte über dem Wasserbad. Wird der dadurch erhaltene trockne Rückstand stärkerer Hitze ausgesetzt, und bräunt er sich dadurch unter Ausstossen eines brenzlichen Geruches, so beweist diess organische Stoffe.

Wenn man dem Wasser etwas Kalkmilch zusetzt und damit bis zur Trockne in einer Retorte eindampft, alsdann erhitzt und an die Oeffnung des Retortenhalses ein feuchtes Curcumapapier oder einen in Salzsäure getauchten Glasstab hält, so kann man auf diese Art nachweisen, ob stickstoffhaltige (also wahrscheinlich thierische) Materie im Wasser enthalten sei, indem die Dämpfe Ammoniak enthalten, welches das Curcumapapier bräunt und weisse Nebel in der Nähe des Glasstabes bildet.

Sind Ammoniumsalze im Wasser gewesen, so kann die Wirkung auf den mit Salzsäure befeuchteten Glasstab schon dann hervortreten, wenn das Wasser, dem man etwas Aetzkali zugesetzt hat, zu kochen anfängt.

Der Gehalt an Ammoniumsalzen, der namentlich in einigen Brunnenwassern sehr beträchtlich sein kann, lässt sich bestimmen durch Eindampfen mehrer Liter Wasser auf dem Wasserbad in einer reinen Schale, Eintragen des nicht ganz zur Trockne gebrachten Rückstandes in eine Glasretorte, Zusetzen von Aetzkali, Verbinden des Retortenhalses mit einer Vorlage, die eine gemessene Menge Normalkleesäure oder Salpetersäure enthält, Erhitzen bis zur völligen Austreibung des Ammoniaks, das von der Säure aufgenommen wird und Titriren der letztern nach beendigtem Destillationsversuch, wie in den in der Alkalimetrie (Ammoniak) Kap. VII. gegebenen Vorschriften.

Es enthalten sehr viele Wasser organische Stoffe, ohne dass sie desswegen zum Hausgebrauch oder zu technischen Anwendungen untauglich wären. Man kann sich überzeugen, ob der Gehalt an solchen Stoffen grösser ist, als in normalen Quell- oder Flusswassern, indem man dem Wasser einige Tropfen Goldchlorid zusetzt, bis ein schwach gelblicher Schimmer eintritt. Bleibt diese Farbe beim Kochen unverändert, so ist der Gehalt an organischen Stoffen nicht bedeutend; wird aber das Wasser beim Kochen violett oder bläulich, so ist die Menge dieser Körper doch so gross, dass der Gebrauch solchen Wassers zum Trinken etc. nicht rathsam ist.

Es ist in Betreff der Kalksalze nicht gleichgültig, wie sie d. h. in welchen Verbindungen dieselben im Wasser enthalten sind. Vorzugsweise kommen sie vor als schwefelsaure Kalkerde und als kohlensaure Kalkerde. Man überzeugt sich von der Gegenwart der kohlensauren Kalkerde durch Zusatz einiger Tropfen einer Abkochung von Brasilienholz (Rothholz); diese wird violett durch kohlensaure Kalkerde. Kohlensaure Alkalien bewirken zwar das Nämliche, doch sind diese sehr selten in gewöhnlichen Quell- und Flusswassern; man kann sich vorher überzeugen, ob diese die Reaktion bewirkten, oder ob sie von kohlensaurem Kalk herrührt, wenn man dem Wasser einen Tropfen Chlorcalciumlösung zusetzt. Es wird dadurch getrübt in Gegenwart von kohlensaurem Natron oder Kali, bleibt aber klar wenn diese nicht vorhanden sind.

Zu einer vollständigen qualitativen Analyse des Wassers hat man den systematischen Gang Kap. III. einzuschlagen. Bei einigen Reaktionen ist nöthig grössere Mengen Wassers einzudampfen und den Rückstand zu untersuchen. Am besten ist es, wenn man sich von diesem zwei konzentrirte Lösungen macht, die eine das enthaltend, was sich bei Wiederaufnahme in Wasser, die andere, was sich in verdünnter Salzsäure löst, und jede gesondert analysirt.

§ 22. Die **Mengebestimmung** der in einem Wasser enthaltenen Bestandtheile geschieht in folgender Weise:

Eine kleine Porzellan-, Silber- oder Platinschale wird gut an einem warmen Ort getrocknet und, wenn sie auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt ist, ihr Gewicht bestimmt. Man füllt in dieselbe von dem fraglichen Wasser mittelst eines Messzylinders etwa 50 Kubikcentimeter ein, dampft auf dem Wasserbade ab und erneuert das Anfüllen so oft, bis man einige Liter abgedampft hat. Man lässt nun, nachdem man eine solche genau gemessene Menge Wassers abgedampft hat, bis der Rückstand vollkommen trocken ist, auf dem Wasserbad, wägt ab, stellt wieder in die Wärme und fährt damit so lange fort, bis man keine Gewichtsabnahme mehr bemerkt. Das Gewicht der leeren Schale von dem ganzen Gewicht abgezogen, giebt den Gehalt an festen Bestandtheilen in der verbrauchten Wassermenge. Wird die Schale stärkerer Erhitzung ausgesetzt (wozu eine Silber- oder noch besser eine Platinschale zu nehmen ist), so verkohlen und verbrennen die organischen Bestandtheile und noch ein Theil des zurückgebliebenen Wassers, auch möglicherweise andere flüchtige Stoffe werden verflüchtigt; der nunmehr bleibende Rückstand enthält nur die feuerbeständigen Substanzen.

Ganz zweckmässig ist es, und gewährt einen klaren Einblick in die Rolle, welche die in einem Wasser aufgelösten Stoffe bei gewissen Verwendungen spielen können, wenn man die Abdampfung in folgender Weise vornimmt.

Es werden einige Liter Wasser längere Zeit gekocht und das Verdampfte annähernd durch destillirtes Wasser ersetzt. Dabei bildet sich in der Regel ein Niederschlag, der vorwiegend aus kohlensaurer Kalkerde und Bittererde bestehen, gewöhnlich aber ausserdem noch Kieselsäure, Thonerde und etwas Gyps enthalten wird. Diesen Niederschlag sammelt man besonders auf einem Filter, wascht ihn aus, trocknet und wägt ihn (1). Das Filtrat wird in einer Schale zur Trockne verdampft, der Rückstand mit nicht zu viel Wasser oder Weingeist übergossen und filtrirt. Das auf dem Filter Zurückbleibende wird nach dem Auswaschen mit Weingeist getrocknet und abgewogen (2). Das Filtrat endlich wird in einer Schale eingedampft, gut getrocknet und sein Gewicht bestimmt (3). Die festen Stoffe (1) sind solche, die sich auch in gewöhnlicher Lufttemperatur bei längerem Fliessen des Wassers abscheiden, also Röhrenleitungen etc. incrustiren können. Die Gruppe (2) mit den Körpern der Gruppe (1) zusammen sind diejenigen, welche die Kesselsteinbildung bedingen. Es ist in dieser Gruppe (2) vorzugsweise der Gyps enthalten, neben ihm aber etwas kohlensaurer Kalk, Kieselsäure, Bittererde u. s. w. Die Gruppe (3) enthält wesentlich alkalische Salze und Chlormagnesium und Chlorcalcium, wenn diese letztern im Wasser vorkommen.

§ 23. Eine ähnliche Belehrung über die Menge gewisser schädlich wirkender Bestandtheile, wie sie durch diese Art der Abscheidung von Gruppen fester Bestandtheile erlangt wird, lässt sich gewinnen durch die

sogenannte Härtebestimmung. »Härte« nennt man an einem süssen Wasser die Eigenschaft, dass es Seife zerlegt, also nicht zum Waschen oder nur mit Verlust von Seife gebraucht werden kann. Zum Kochen gewisser Speisen, zu gewissen Färbeoperationen sind solche Wasser aus dem gleichen Grunde nicht zu empfehlen. Es giebt gewisse Salze, welche mit der Fettsäure der Seife unlösliche pflasterähnliche Verbindungen eingehen; dazu gehören die in den Quellwassern sich findenden Kalk- und Bittererdesalze; sie veranlassen seine »Härte«. Die Basen Kalkerde und Bittererde finden sich aber im Wasser an verschiedene Säuren gebunden, und es ist die Natur der Salze, als welche sie sich in dem Wasser befinden, nicht ganz gleichgültig für ihre seifezerlegende Wirkung. Schwefelsaure Kalk- und Bittererde, salzsaure Kalk- und Bittererde (Chlorkalium und Chlormagnesium) sind an und für sich in Wasser löslich. Kohlensaure Kalk- und Bittererde aber werden von reinem Wasser nicht gelöst, wohl aber wenn dasselbe freie Kohlensäure enthält. Selten findet sich jedoch ein Wasser, das nicht freie Kohlensäure enthält, und ebenso häufig ist der Anlass dem Quellwasser gegeben, seine Kohlensäure abzugeben; fällt die Bedingung zur Auflöslichkeit der kohlensauren Kalk- und Bittererde weg, so scheiden sich diese Salze aus und bilden die bekannte Erscheinung des Kesselsteins in Kochgeschirren. Man kann also durch Kochen einen Theil der härtegebenden Bestandtheile ausscheiden, und nennt die Härte, die von diesen herrührt: temporäre Härte, diejenige hingegen, die von den schwefelsauren Salzen und Chlorverbindungen kommt: bleibende Härte, und die Summe beider: Gesammthärte.

Man kennt in England schon längere Zeit ein Verfahren, die Härte eines Wassers zu bestimmen, das wegen der Leichtigkeit und Kürze der Ausführung besonders geeignet ist, in die Hände der Techniker zu gelangen, für deren Zwecke es hinlänglich genaue Resultate liefert. Die Methode ist zuerst von *Clark* angegeben, und ist eine Volum- oder Titriranalyse. Dieselbe beruht darauf, dass weingeistige Seifenlösung, mit chemisch reinem Wasser zusammengebracht und geschüttelt, auch schon in ganz geringer Menge einen Schaum erzeugt, der längere Zeit, 10—15 Minuten, stehen bleibt, während in einem Wasser, das die mehrfach erwähnten Salze gelöst enthält, eine weit grössere Seifenmenge erforderlich ist, bis der bleibende Schaum eintritt. Die Menge der Seifenlösung ist abhängig von der Menge dieser Salze, weil erst dann Schaum sich bildet, wenn die Kalk- und Bittererdesalze durch Seife gefällt sind, oder, was das Nämliche ist, erst dann, sobald etwas Seifenlösung unzersetzt in der Flüssigkeit bleibt.

Man hat daher in der Seifenlösung ein Mittel, um die Härte verschiedener Wasser zu vergleichen, und selbst das absolute Verhältniss der härtegebenden Bestandtheile zu bestimmen, indem man sich 1) Wasser

mit bekannten, genau bestimmten Mengen gelöster Kalksalze bereitet, und 2) eine Normalseifenlösung macht, von der man ermittelt, wie viel man bedarf, um jene bekannte Kalksalzmenge zuerst zu zerlegen und im geringsten Ueberschuss dem Wasser zugesetzt den normalen Schaum zu geben. Aus der Menge dieser normal hergestellten Seifenlösung, die bei jedem Versuch gebraucht wird, erfährt man also den Gehalt an Kalksalzen oder an einer den Kalksalzen äquivalenten Menge Bittererdesalzen. Man kann nach dem Beispiel der englischen Chemiker die in einem Wasservolum vorkommenden Einheiten von Kalk, oder der ihn ersetzenden Bittererde, Härtegrade nennen. Es ist nicht unzweckmässig, die Grösse des Grades so zu fixiren, dass je Ein Hunderttausendtheil vom Gewicht des Wassers an Kalkerde (Calciumoxyd) einen Härtegrad ausmacht.

In 100 Gramm ($^1/_{10}$ Liter) Wasser betrüge demnach je ein Milligramm Kalkerde einen Härtegrad.

In England heisst ein Härtegrad diejenige Menge von Salzen, die auf die Seifenlösung so einwirkt, wie ein Gran kohlensaurer Kalk, der in einer Gallone (= 70,000 Gran) gelöst ist; also ist die Härte dort 1) auf kohlensauren Kalk bezogen und 2) ist ein Grad der 70,000ste Theil vom Wassergewicht an diesem Salze.

Ueber die Bereitung der Normalseifenlösung und ihrer Titrestellung sehe man Kap. II. § 15. 12 nach.

Aus nachfolgender Tabelle ersieht man, welchem Härtegrad die bis zur Hervorbringung des bleibenden Schaumes nöthige Menge Seifenlösung entspricht. Dieselbe ist von *Faist* entworfen, indem er die Chlorcalciumlösung, die ihm zur Titrestellung der Seifenlösung diente, zur Herstellung verdünnter Lösungen von bekanntem Kalkerdegehalt benutzte und den Seifenverbrauch, den jede einzeln bedurfte, bestimmte.

100 Gramm destillirtes Wasser von:

Milligramm Kalkerdegehalt		Kubikcentimeter Normalseifenlösung	Differenz
0	erfordern	1,4	0

100 Gramm Chlorcalciumlösung von:

Milligramm Kalkerdegehalt		Kubikcentimeter Normalseifenlösung	Differenz
0,5	erfordern	3,4	2,0
1,0	,,	5,4	2,0
1,5	,,	7,4	2,0
2,0	,,	9,4	2,0
2,5	,,	11,3	1,9
3,0	,,	13,2	1,9
3,5	,,	15,1	1,9
4,0	,,	17,0	1,9
4,5	,,	18,9	1,9
5,0	,,	20,8	1,9
5,5	,,	22,6	1,8
6,0	,,	24,4	1,8
6,5	erfordern	26,2	1,8
7,0	,,	28,0	1,8
7,5	,,	29,8	1,8
8,0	,,	31,6	1,8
8,5	,,	33,3	1,7
9,0	,,	35,0	1,7
9,5	,,	36,7	1,7
10,0	,,	38,4	1,7
10,5	,,	40,1	1,7
11,0	,,	41,8	1,7
11,5	,,	43,4	1,6
12,0	,,	45,0	1,6

Ueber den Gebrauch der Tafel ist noch zu sagen, dass in Fällen, wo die Maasse der verbrauchten Seifenlösung nicht gerade auf die in der Tabelle enthaltenen Zahlen treffen, die beigegebene Rubrik der Differenzen leicht Aufschluss über den entsprechenden Härtegrad gewährt. Z. B. es seien 44 Kubikcentimeter Lösung gebraucht, so ist der Härtegrad zwischen 11,5 und 12 Grad; die Differenz zwischen den, diesen beiden entsprechenden Seifenmengen beträgt 1,6 Kubikcentimeter, die Differenz der Härten beträgt einen halben Grad. Also die Grösse, die zu 11,5 Grad hinzukommt, beträgt $^6/_{16}$ eines halben Grades oder $^3/_{16}$ Grad, das ist nahezu $^2/_{10}$ Grad, die Härte des untersuchten Wassers ist also 11,7 Grad.

Das Verfahren, um eine solche Härtebestimmung auszuführen, ist das folgende:

100 Kubikcentimeter des zu untersuchenden Wassers werden in ein mit eingeriebenem Stöpsel versehenes Glas von etwa 200 Kubikcentimeter Inhalt eingefüllt. Die Normallösung wird in eine Bürette gebracht, die mindestens 45 Kubikcentimeter Inhalt haben soll, und in Zehendkubikcentimeter oder doch in Fünftheile des Kubikcentimeters eingetheilt ist. Man setzt aus der Bürette einige Tropfen Seifenlösung zu dem fraglichen Wasser, verstopft das Glas, schüttelt die Flüssigkeit und beobachtet, ob sich ein leichter, aber nach einigen Minuten noch nicht verschwindender Schaum bildet. Fällt dieser bald zusammen, so wird neuerdings Seifenlösung zugesetzt, geschüttelt und beobachtet, bis der gebildete Schaum ruhig und ohne Bewegung in den Bläschen wenigstens 5 Minuten stehen bleibt, und falls er nach $^1/_4$ bis $^1/_2$ Stunde zusammengesunken sein sollte, wieder durch blosses Schütteln ohne erneuten Zusatz von Seifenlösung hervortritt. Es bedarf keiner Erwähnung, dass man im Anfange des Versuchs etwas grössere Portionen Seifenlösung auf einmal zuzusetzen wagen darf, doch nie mehr als 1 Kubikcentimeter, dass man aber gegen das Ende des Versuchs sehr sorgfältig mit neuem Zusetzen verfahren muss.

Ehe man mit dem Zugiessen der Seifenlösung begonnen, und nach den ersten Portionen, die man zugegeben, schüttelt man das Wasser stark und saugt mittelst eines Glasröhrchens, das man in das Glas über die Wasserfläche hält, die Kohlensäure aus, die durch Schütteln ausgetrieben wurde. Diess geschieht desshalb, weil freie Kohlensäure auch etwas Seifenlösung zu zersetzen im Stande ist und so das Resultat stören könnte.

Die obige Tabelle reicht nur bis zu 12 Grad Härte oder einem Seifenverbrauch von 45 Kubikcentimeter auf $^1/_{10}$ Liter Wasser. Es giebt aber Wasser, die etwas grössere Härte haben. Bekommt man ein solches unter die Hände, für welches zur Schaumbildung 45 Kubikcentimeter nicht hinreichen (diese Wasser geben bei den ersten Portionen beige-

mengter Seifenlösung flockige Ausscheidungen, während die Wasser von gewöhnlichem Kalkgehalt nur trübe »opalisirend« werden), so stellt man einen zweiten Versuch an, wozu nur 50 Kubikcentimeter des fraglichen harten Wassers und 50 Kubikcentimeter destillirtes Wasser verwendet werden. Begreiflich ist in diesen Fällen das erhaltene Resultat zu verdoppeln.

Wie schon die Tabelle ausweist, bedarf es für höhere Härtegrade nicht entsprechend grössere Mengen Seifenlösung (für 6° 24,4 C.C., für 12° nur 45,0 C.C.). Diess Verhältniss wächst bei noch höherem Kalkerdegehalt, so dass eine geringere Seifenmenge, als der Härte entspricht, die Schaumbildung hervorzubringen vermag. Desshalb ist das obige Verfahren der Verdünnung mit destillirtem Wasser anzuempfehlen.

Eine ähnliche Wirkung, wie einem höheren Kalkgehalt, kommt den Bittererdesalzen zu, wenn diese sich in etwas grösserer Menge neben den Kalksalzen im Wasser befinden. Englische Chemiker, welche diesen Einfluss beobachteten, erkannten als Abhülfmittel gegen daherige Täuschungen ebenfalls Verdünnung des Wassers. Dieselben machen zuerst den Versuch mit dem Wasser im unveränderten Zustande, und einen zweiten Versuch mit Wasser, das zur Hälfte mit destillirtem Wasser versetzt ist. Das Resultat des letzteren Versuchs verdoppelt, muss mit dem des ersteren übereinstimmen. Ist diess bei sorgfältig ausgeführter Operation nicht der Fall, so kommt die Differenz von Bittererdesalzen her, und das wahre Resultat ist dasjenige, welches mit dem verdünnten Wasser gewonnen worden.

Endlich ist noch darauf aufmerksam zu machen, dass in Fällen, wo es darum zu thun ist, zu erfahren, wie viel der seifezersetzenden Salze als kohlensaure, und wie viele an andere Säuren gebunden im Wasser enthalten sind, oder mit andern Worten, welches die temporäre und welches die bleibende Härte des Wassers ist, die beschriebene Methode ebenfalls Aufschluss gewährt. Man kocht nämlich eine abgemessene Wassermenge längere Zeit, ersetzt genau das verdampfte Wasser durch destillirtes, filtrirt vom Niederschlag ab und bestimmt ganz in der angegebenen Weise die bleibende Härte.

Zur Bestimmung des Kalkgehaltes, der selten die einzige meist aber die Hauptursache der Härte eines Wassers und dessen Neigung zur Kesselsteinbildung ist, kann auch folgendes Titrirverfahren dienen:

Man versetzt ein Liter Wasser, nachdem ihm vorher etwas Salmiaklösung beigemischt worden, mit Kleesäure und etwas Ammoniak. Es fällt der Kalkerdegehalt als kleesaurer Kalk nieder. Damit sich der Niederschlag besser absetze, lässt man das Ganze einige Zeit in der Wärme stehen und filtrirt dann die Flüssigkeit vom Niederschlag ab, wascht diesen mit etwas destillirtem Wasser aus, durchstösst das Filter und spühlt ihn mit Wasser in einen untergestellten Kolben, wascht das Filter

mit etwas Salzsäure nach, vermengt die Waschwasser mit der Flüssigkeit, die kleesauren Kalk enthält, versetzt diese mit Salzsäure, bis sie eine klare Lösung darstellt, und bestimmt die Kleesäure in derselben durch Titriranalyse mittelst Chamäleonlösung.

Die Chamäleonlösung wird zuerst auf Normalkleesäure (siehe Kap. II) titrirt. Man habe gefunden, dass 10 C.C. derselben (die $\frac{1}{100}$ Aeq. Kleesäure = 0,63 Gramm $C_2O_3 + 3$ aq. enthalten) 45 C.C. Chamäleonlösung bedurften, bis sie bei allmäligem Zusatz der letztern und jedesmaligem Schütteln nicht mehr entfärbend wirken. Es entsprechen also 45 C.C. Chamäleonlösung 0,63 Gramm Kleesäure d. i. 0,28 Gr. Kalkerde oder 0,50 Gr. kohlensaurem Kalk. Wurden zur Vollendung der Reaktion in unserem Falle z. B. 30 C.C. Chamäleonlösung gebraucht, so entspricht diess $\frac{0,28 \,.\, 30}{45} = 0,186$ Gr. Kalkerde oder $\frac{0,50 \,.\, 30}{45} = 0,333$ Gr. kohlensaure Kalkerde.

Es ist nicht zu übersehen, dass sämmtlicher Kalk (der kohlensaure, schwefelsaure und das Chlorcalcium) bei dieser Methode zusammen bestimmt werden.

V. Kapitel.

Nachweisung und Bestimmung der technisch angewandten nichtmetallischen einfachen Stoffe, und deren Prüfung auf Verunreinigungen und Verfälschungen.

§ 24. **Schwefel,** kommt im Handel vor 1) als Stangenschwefel, 2) als Schwefelblumen, und 3) meist nur für pharmaceutische Zwecke als Schwefelmilch. Die beiden letztern pulverförmigen Substanzen unterscheiden sich zunächst dadurch, dass die Schwefelblumen ein reines gelbes krystallinisches, die Schwefelmilch ein erdig unrein aussehendes Pulver darstellen.

Zum Nachweis der im Schwefel vorkommenden Verunreinigungen dienen folgende Proben.

1) Er muss auf Platinblech gelegt und erhitzt sich vollständig verflüchtigen. Nichtflüchtige schwermetallische oder erdige Beimengungen bleiben zurück. — Schwefelmilch enthält häufig Kalksalze; Rohschwefel verflüchtigt sich selten ohne Rückstand, der (nach Kap. III.) weiter geprüft werden kann.

2) Im Glasröhrchen erhitzt darf kein kohliger Rückstand bleiben, was auf Beimengung organischer Substanzen schliessen liesse.

3) Die Schwefelblumen sollen nicht Lacmuspapier röthen, und das Waschwasser sich nicht mit Chlorbaryumlösung trüben — Schwefelsäure.

4) Durch Digestion mit wässrigem Ammoniak (Stangenschwefel im gepulverten Zustande) soll er nichts abgeben. Bleibt nach dem Verdunsten oder entsteht nach Versetzen der ammoniakalischen Flüssigkeit mit Salzsäure eine gelbe Ausscheidung, so deutet diess auf Arsengehalt und ist weiter (siehe Kap. III.) zu prüfen.

Erkennen lässt sich der Schwefel im freien Zustande und in einigen seiner Verbindungen durch seine Flüchtigkeit, durch den sehr charakteristischen Geruch nach schwefliger Säure, den er beim Verbrennen zeigt; in allen seinen Verbindungen durch den Geruch nach Schwefelwasserstoff, der sich zu erkennen giebt, wenn eine schwefelhaltige Substanz mit kohlensaurem Natron gemengt durch Erhitzen zusammengeschmolzen und mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure übergossen wird; oder endlich durch die Bildung von Schwefelsäure oder schwefelsaurer Salze beim Erhitzen mit Salzsäure und chlorsaurem Kali.

Die Bestimmung des Schwefels erfolgt in den meisten Fällen durch Bildung von Schwefelsäure, indem man entweder mit Salpetersäure, oder mit Salpetersalzsäure oder mit Chlorwasserstoffsäure unter allmäligem Zusatz von chlorsaurem Kali die Oxydation desselben bewirkt und die Schwefelsäure nach Methoden bestimmt, die im nachfolgenden Kapitel angegeben sind. In einigen Fällen wird er auch aus Schwefelwasserstoff bestimmt, worüber an den betreffenden Stellen das Nöthige gesagt ist.

§ 25. **Jod.** Die zuweilen vorkommenden Verunreinigungen des Jods bleiben meist zurück, wenn man dasselbe in Weingeist löst und längere Zeit auswascht; so: Sand, Graphit, Spiessglanz, Steinkohlenpulver, oder besser, wenn man es in einer Retorte mit Vorlage erhitzt. Beide Verfahren lassen sich auch zur Mengebestimmung solcher Verunreinigungen benutzen. Chlormagnesium lässt sich durch Uebergiessen von Jod mit Weingeist und Verdunsten der Lösung nachweisen, da das Salz zurückbleibt und weiter (siehe Kap. III.) auf seine beiden Bestandtheile geprüft werden kann.

Sehr häufig kommt feuchtes Jod vor; man kann die Menge der Feuchtigkeit zu technischem Behufe leicht auf folgende Art bestimmen. Man bringt ein kleines Abdampfschälchen von Porzellan, in welchem das Pistill einer Achatreibschale liegt, auf die eine Waagschale einer wenigstens noch halbe Centigramme gut angebenden Waage, bestimmt nur nahezu das Gewicht und setzt sodann ungefähr 16 Gramm metallisches Quecksilber zu. Nun muss das Gewicht des Ganzen genau bestimmt werden. Ist diess geschehen, so werden ungefähr 2 Gramm des zu untersuchenden Jods zugelegt und nun wieder genau abgewogen,

so dass man das Gewicht des Jods richtig erfährt. (Diese Art des Abwägens geht schneller, als wenn man durch Wegnehmen und Zufügen von Jod genau 2 Gramm nehmen wollte.) Jetzt wird die Schale von der Waage genommen und Jod und Quecksilber mittelst des Pistills zusammengerieben, bis das Jod weder durch das Auge noch durch den Geruch mehr erkannt werden kann. Nachdem diess geschehen, wird die Schale auf das Wasserbad oder in den Trockenkasten gestellt und so lange der Wärme kochenden Wassers ausgesetzt, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Was das Ganze jetzt weniger wiegt, als vor dem Zusammenreiben und Trocknen, ist das Gewicht des mit Jod vermischt gewesenen Wassers.

Häufig ist das käufliche Jod chlorhaltig; man weist das Chlor am besten dadurch nach, dass man einige Gramm Jod in Aetznatronlösung, die in einer Silberschale erhitzt wird, einträgt, zur Trockne abdampft und zuletzt glüht. Die Lösung wird mit Salpetersäure versetzt, bis keine alkalische Reaktion auf Curcumapapier mehr bemerkbar ist, dann so lange Lösung von salpetersaurem Silberoxyd zugefügt, als noch ein Niederschlag erfolgt. Dieser wird auf einem Filter gesammelt, etwas ausgewaschen und nun mit Aetzammoniak digerirt und filtrirt. Entsteht im Filtrat durch Salpetersäure ein weisser am Licht sich bläuender Niederschlag, so beweist diess — vorausgesetzt dass alle angewandten Reagentien chlorfrei waren — dass das Jod Chlor enthielt.

Erkannt wird das Jod im freien Zustande durch seine Reaktion, die es auch in ganz geringer Menge in Stärkmehlkleister oder Schwefelkohlenstoff hervorbringt; in den Jodmetallen nach vorangegangener Zerlegung derselben mittelst Schwefelsäure unter Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure durch die gleiche Reaktion. Jodsaure Salze werden durch Glühen unter Sauerstoffabgabe in Jodmetalle umgewandelt, und dann der gleichen Reaktion unterworfen.

Die Bestimmung des Jods aus den löslichen Jodmetallen (aus andern Verbindungen muss das Jod in diese übergeführt werden) geschieht, wenn nicht Brom gleichzeitig zugegen ist, durch Versetzen der Lösungen mit Aetzammoniak und Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd. Das Chlorsilber (wenn Chlormetalle beigemengt waren) bleibt gelöst; das Jodsilber wird auf einem kleinen Filter gesammelt, ausgewaschen, gut getrocknet, vom Papier getrennt in einen kleinen ganz genau gewogenen Porzellantiegel gebracht, das Filter für sich auf einem Platindeckel verbrannt, die Asche ebenfalls in den Porzellantiegel geleert, dieser mit dem Deckel gedeckt und bis zum Schmelzen des Jodsilbers erhitzt, unter den gebräuchlichen Vorsichtsmassregeln erkalten gelassen und gewogen. Aus dem Gewicht des Jodsilbers wird das des Jods berechnet. Ist Jod neben Brom zu bestimmen, so ist diese Methode zu ungenau, und man bedient sich als Fällungsmittel des salpetersauren

Palladiumoxyduls. Der gesammelte und ausgewaschene Niederschlag wird nur bei etwa 90° C. getrocknet und gewogen.

Auf je 100 Silberjodid sind 54 Jod; auf je 100 Palladiumjodür 70,38 Jod zu berechnen. Durch Titriranalyse lässt sich das Jod in verschiedener Weise bestimmen. Man wägt etwa $\frac{1}{2}$ Gramm — 0,7 Gramm Jod zwischen 2 Uhrgläsern ab und notirt sich das bis auf Milligramme ermittelte Gewicht genau, spühlt das Jod sodann in eine Porzellanreibschale und setzt sofort mehrere C.C. zehendnormaler Lösung von arsenigsaurem Natron zu und zerreibt. Nach einiger Zeit bringt man etwas Stärkekleisterlösung in die Schale und reibt weiter; es wird nun die Flüssigkeit blau wenn es an arseniger Lösung fehlt, man setzt mehr von dieser zu, und fährt in dieser Weise fort bis alles Jod verschwunden ist und die Flüssigkeit farblos bleibt. Man merkt sich die Menge der arsenigen Lösung die man zugesetzt hat und titrirt nun mit Jodlösung zurück. Die Jodlösung ist hundertnormal d. h. es entsprechen 10 C.C. derselben 1 C.C. Zehendnormallösung von arseniger Säure (fürchtet man der Titre habe durch längeres Stehen sich geändert, so controlirt man zuerst und notirt das Verhältniss beider Lösungen). Man zieht Jodlösung von der Arsennormallösung ab, bei gleichgebliebnem Titre beider für je 1 C.C. Arsenlösung 10 C.C. Jod und multiplizirt den Rest der C.C. Arsenlösung mit 0,01268, was den Jodgehalt liefert.

Jodverbindungen z. B. Jodkalium wird gewogen in eine Kochflasche gebracht und Wasser nebst überschüssigem reinem krystallisirtem Eisenchlorid zugegeben, eine gebogene Glasröhre aufgesetzt, diese in eine Vorlage geführt worin eine gemessene Menge Normallösung ist, in welcher die Spitze der Röhre aber nicht untertaucht. Die Kochflasche wird erwärmt so lange Jod übergeht, die Eisenlösung muss nach Beendigung des Prozesses klar bleiben, oder wird sie gelb, so ist neue zuzufügen. Das Rücktitriren mit Stärkekleister und Jod geschieht wie oben.

§ 26. **Brom.** Dasselbe soll, wenn es in einer kleinen Retorte erwärmt wird, die mit Tubulus, durch welchen ein Thermometer in die Flüssigkeit tauchend gestellt, und die mit gut abgekühlter Vorlage versehen ist, sich bei einer Temperatur, die 63° C. nicht übersteigt, vollständig verflüchtigen. Wird auf den bei der genannten Temperatur nicht verflüchtigten Theil eine konzentrirte Lösung von Aetzkali gegossen und sehr allmälig erwärmt, und entwickelt sich hiebei neben Wasserdämpfen Kohlenoxydgas, so deuten diese beiden Reaktionen auf die im Brom öfter schon beobachtete Beimengung von Bromoform. Dieser Körper verflüchtigt sich weniger leicht als Brom und wird durch Kali nach folgendem Schema zerlegt ($C_2HBr_3 + 3\,KaO = 3\,KaBr + HO + 2\,CO$).

Zur Prüfung auf Kohlenoxyd reicht es hin den Retortenhals mit einer *S*förmig gebogenen Glasröhre zu verbinden, das entwickelte Gas

unter Wasser in einem Zylinder aufzufangen und aus dem Zylinder austreten zu lassen und anzuzünden. Verbrennen mit blauer Flamme zeigt die Gegenwart von Kohlenoxyd an.

Erkennen lässt sich das Brom nächst seinen physikalischen Eigenschaften durch seine entfärbende Wirkung auf Indigolösung, und die Erzeugung einer hochgelben Farbe mit Stärkekleister. Aus den Brommetallen wird es mit Chlorwasser ausgeschieden und durch Schütteln mit wenig Aether an der gelben Färbung, die der Aether annimmt, erkannt.

Die Bestimmung desselben in löslichen Brommetallen kommt am häufigsten vor, doch selten so, dass diese nicht mit Chlor- und Jodmetallen vermischt wären. Zur Ausführung einer solchen Bestimmung wird das Jod durch salpetersaures Palladiumoxydul zuerst, und das überschüssige Palladium durch Schwefelwasserstoff entfernt. Den in der Flüssigkeit bleibenden Schwefelwasserstoff zerstört man durch etwas Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, filtrirt von dem Schwefel ab und wascht diesen aus. In der Flüssigkeit sind nun nur noch Brom- und Chlormetalle neben dem indifferenten Eisensalz enthalten. Man fällt mit salpetersaurem Silberoxyd. Weiss man, dass nur wenig Brom vorhanden ist, so fällt man unvollkommen; das Bromsilber fällt immer vor dem Chlorsilber nieder, befindet sich also in dem zuerst entstandenen Niederschlag. Diesen bringt man auf ein Filter, wascht ihn aus und trocknet ihn gut auf dem Filter selbst, schmilzt ihn in einem Porzellantiegel ohne das Papier, verbrennt das Papier auf einem Deckel, fügt die Asche dem Inhalt des Tiegels bei, wägt, und bringt eine abgewogene Menge der geschmolzenen Masse ohne Verlust in die Glasröhre *e* Fig. 29, indem man die leere und trockne Kugelröhre für sich, und nach dem Einfüllen einer Portion des Chlor-Bromsilbers wieder abwägt. Die Röhre wird dann (Fig. 29) mit einem Chlorentwicklungsapparat, aus dem das

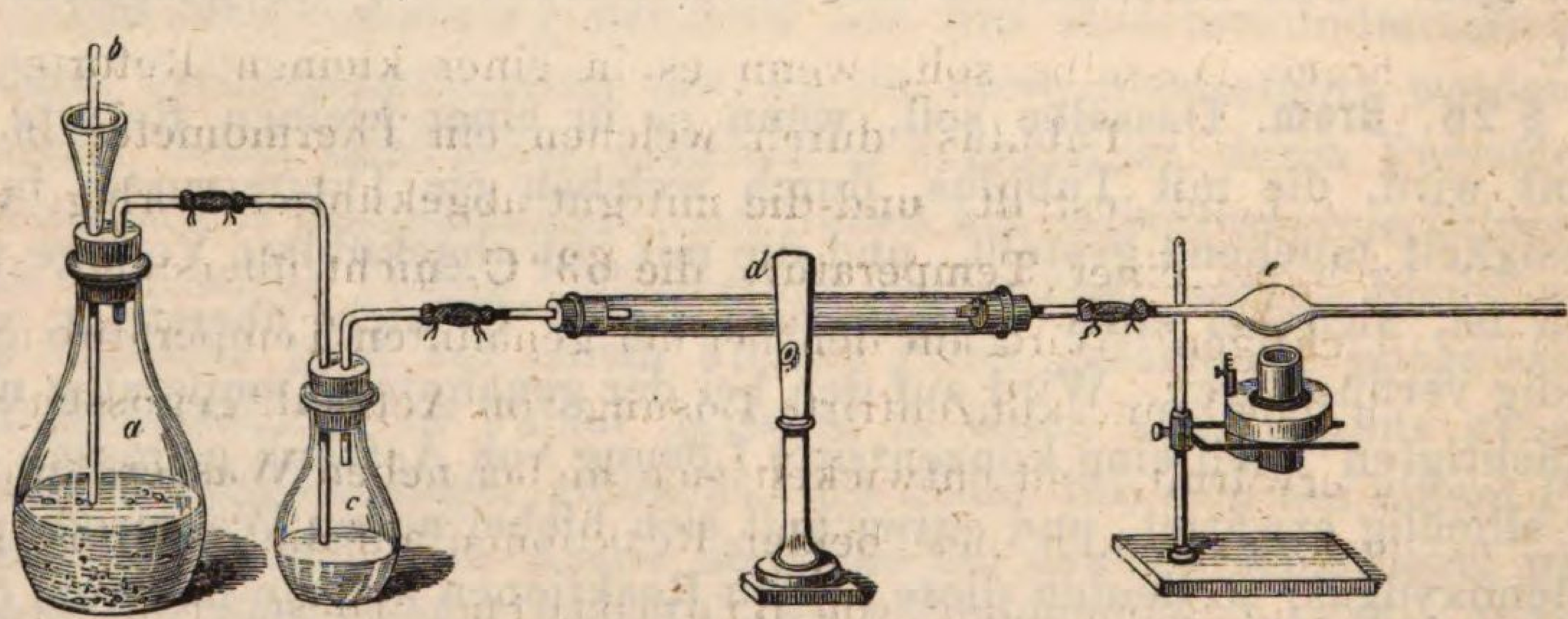


Fig. 29.

Chlor durch Schwefelsäure *c* und eine Chlorcalciumröhre *d* streicht, verbunden, die Kugel erhitzt und hinreichend Chlor hindurchgeleitet; das Bromsilber wird zersetzt und Chlorsilber gebildet. Hiedurch wird, weil das Chlor ein kleineres Aequivalentgewicht besitzt als das Brom,

das Gewicht der Silberverbindung vermindert. Nach dem Erkalten wägt man aufs Neue ab, notirt sich den Gewichtsunterschied, multiplizirt ihn mit 1,796 und erhält so die Menge des Broms, die in dem Theil des Gemenges war, welcher in dem Kugelrohr zerlegt worden. Hieraus lässt sich dann leicht das Brom des ganzen Niederschlags, somit der ganzen in Untersuchung genommenen Menge des Bromides berechnen. Ist das Brom nicht in sehr geringer Menge neben dem Chlor vorhanden, so fällt man mit Silberlösung so lange, als ein Niederschlag erfolgt und behandelt ihn in der genannten Weise. Die Bestimmung des Chlors siehe bei Chlorwasserstoffsäure.

§ 27. **Phosphor.** Die wesentlichste Verunreinigung ist: Arsen. Wird er mit reiner Salpetersäure oxydirt, so scheidet sich zuweilen beim Abdampfen der Lösung dasselbe als schwarzes Metallpulver ab; die Lösung enthält gewöhnlich ebenfalls Arsen, welches durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, Bedecken und längeres Stehenlassen in der Wärme als gelber Niederschlag (Schwefelarsen) ausgeschieden wird.

Schwefel enthält der Phosphor selten; ist solcher vorhanden, so fällt aus der Lösung des mit Salpetersäure oxydirten Phosphors nach dem Zusatz von Chlorbaryum schwefelsaurer Baryt nieder.

Nachweisen lässt sich der Phosphor in Substanz, wenn die Masse, die ihn enthalten soll, in einer Kochflasche mit Wasser und Schwefelsäure übergossen und nach dem Aufsetzen eines durchbohrten Korks mit doppelt gebogenem Gasentwicklungsrohr, das in eine Kühlröhre mündet, vor welcher eine Vorlage angebracht ist, erhitzt wird. Diess geschieht in einem dunklen Raum; der Phosphor lässt sich durch Leuchten an der Stelle, wo die Abkühlung erfolgt, erkennen; auch sammeln sich, wenn nicht überhaupt zu wenig Phosphor vorhanden ist, kleine Kügelchen von solchem unter dem Wasser der Vorlage. Wo es nicht wichtig erscheint den Phosphor als solchen nachzuweisen, oxydirt man mit Salpetersäure und reagirt in der Lösung auf Phosphorsäure.

Die Bestimmung desselben geschieht ebenfalls nach vorangegangener Verwandlung desselben in Phosphorsäure; man vergleiche im folgenden Kapitel diesen Körper.

Unter den nichtmetallischen Stoffen von technischer Verwendung ist es noch hauptsächlich der Kohlenstoff, der in Form von Kohle auf den Werth zu verschiedenen Anwendungen zur Untersuchung kommen kann, dessen Nachweisung und Bestimmung ferner in organischen Substanzen von Wichtigkeit für technische Untersuchungen werden kann; alle diese Verhältnisse werden in einem besonderen Kapitel (XIX.) behandelt werden.

Chlor und Chlorwasser als Bleichmittel sind eingeschlossen in die Anleitung zur Untersuchung anderer Bleichmittel, des Chlorkalks, siehe Chlorimetrie, Kapitel XVI.

Es kann endlich noch die Bestimmung des Sauerstoffgehalts, z. B. in Braunstein; die des Stickstoffgehaltes in Nahrungs- und Düngemitteln etc. Aufgabe einer technischen Untersuchung sein. Die Anleitung dazu findet sich in den betreffenden Kapiteln.

VI. Kapitel.

A. Nachweisung und quantitative Bestimmung der technisch wichtigen Säuren, Prüfung derselben auf Verunreinigungen und Verfälschungen.

§ 28. Säuren des Schwefels.

a) Der Schwefelwasserstoff (SH). Nur als Reagens wichtig (siehe Kap. II.). Es soll klar sein, stark nach Schwefelwasserstoff riechen, und mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt einen starken Niederschlag von Schwefel geben, endlich in einer Platinschale verdampft darf es keinen fixen Rückstand lassen.

Bildung von Schwefelsäure wird durch Chlorbaryumlösung, Eisengehalt durch einige Tropfen Ammoniak (schwärzliche Trübung) angezeigt.

Die Nachweisung freien Schwefelwasserstoffs ist sehr leicht. Er wie seine löslichen Verbindungen geben Fällungen mit einer ganzen Reihe von Metallsalzen aus saurer Lösung. Mit Silber- Kupfer und Bleisalzen schwarzbraune, mit arseniger Säure gelbe, mit Antimonoxydsalzen orangefarbene, was hinreicht um ihn zu erkennen.

Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs wird sehr genau und einfach in folgender Weise bewirkt. Man lässt von der fraglichen Flüssigkeit eine abgemessene Menge in eine abgemessene Menge normalarsenigsaurer Natronlösung fliessen, setzt bis zu saurer Reaktion Salzsäure zu, schüttelt und filtrirt die nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riechende Flüssigkeit von dem gelben Schwefelarsen ab, nachdem man sie vorher bis zu genau 300 C.C. verdünnt hatte. Von dem Filtrat, das nicht mehr durch arsensaures Natron getrübt werden darf, misst man 100 C.C. ab, sättigt die Salzsäure durch etwas doppelkohlensaures Natron, setzt verdünnten Stärkekleister zu und titrirt die darin befindliche arsenigsaure Lösung durch Jodlösung. Zur Kontrole kann man mit andern 100 C.C. einen zweiten Versuch machen. Es sei, um die Art der Berechnung zu

zeigen, 30 C.C. Schwefelwasserstoffwasser zu 10 C.C. arseniger Lösung gebraucht worden. (Die arsenige Lösung habe den Titre dass 5 C.C. derselben 46 C.C. Jodlösung entsprechen.) Nach dem Versetzen mit Salzsäure, Verdünnen auf 300 C.C. und Abfiltriren haben 100 Flüssigkeit 15 Jodlösung erfordert, also 300, die ganze Flüssigkeit 45 Jodlösung. 10 C.C. frischer arsenigsaurer Lösung entsprechen aber $2 \times 46 =$ 92 C.C. Jodlösung, also sind 47 Jodlösung weniger verbraucht worden, d. h. eine dieser Jodlösung entsprechende Menge arsenige Säure ist Schwefelarsen As S_3 geworden. Die verschwundene arsenigsaure Lösung beträgt daher (46 : 5 = 47) : 5,109 C.C. Jeder C.C. der arsenigsauren Lösung entwickelt aber 0,00255 Gr. Schwefelwasserstoff, der in den zur Untersuchung genommenen 30 C.C. Flüssigkeit vorhandene Schwefelwasserstoff beträgt daher $5{,}109 \times 0{,}00255 = 0{,}01302$ Gr.

b) Schweflige Säure (SO_2). Die wässrige ist nicht Handelsartikel wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit. Schwefelsäuregehalt wird durch einen weissen in Wasser und Salzsäure unlöslichen Niederschlag angezeigt.

Erkannt wir ddie freie schweflige Säure an dem charakteristischen Geruch nach verbranntem Schwefel; die freie wässrige Säure sowohl als ihre Salze schlagen metallisches Gold aus Goldchloridlösung und metallisches Quecksilber aus salpetersaurem Quecksilberoxydul nieder. Mit etwas Salzsäure und metallischem Zink versetzt entwickelt sich Schwefelwasserstoff, der durch einen Bleizuckerpapierstreifen leicht erkannt wird. Man mischt die Körper in einem verkorkbaren Gläschen, klemmt das so eben erwähnte Papier in den Kork ein und lässt einige Zeit stehen.

c) Schwefelsäure. Im Handel kommt vor:

Rauchende Schwefelsäure, sächsische, Vitriolöl; braungelbe, oft braune Flüssigkeit (von hineingefallenen Pflanzenstoffen), spezifisches Gewicht 1,86 bis 1,92. Wird sie (vorsichtig) mit Wasser verdünnt, so lässt sich der Geruch nach schwefliger Säure erkennen, falls diese vorhanden ist. Wird sie dadurch röthlich, so verräth diess Selen. Wichtiger als diese Beimengungen sind solche von salzartigen oder erdigen Theilen, die zuweilen absichtlich und in grösserer Menge vorkommen und sich finden lassen, wenn einige Gramm der Säure über einer Spirituslampe in einer Platin- oder Porzellanschale abgedampft werden. Andere Beimengungen siehe englische Schwefelsäure.

Die englische Schwefelsäure soll farb-, geruchlos und wasserhell sein; spezifisches Gewicht 1,83—1,84; sie soll sich erhitzt ganz verflüchtigen.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Abdampfen auf Platinblech; Zurücklassen eines fixen Rückstands — salzartige Beimengungen (schwefelsaures Kali, Natron; Gyps).

2) Verdünnen mit Wasser, oder Zusatz einiger Tropfen konzentrirter Salzsäure: weissliche Trübung — Andeutung von schwefelsaurem Bleioxydul, nachweisbar durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die etwa 10fach verdünnte oder mit reinem kohlensaurem Ammoniak gesättigte Säure.

3) Mit Wasser und Zink versetzt muss sie arsenfreies Wasserstoffgas liefern. Diese wichtige und nicht seltene Verunreinigung wird nach der bei Arsensäure angegebenen Anweisung gefunden.

4) Silberlösung: weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag — Salzsäure.

5) Eisenvitriol in Stückchen hineingeworfen: Röthung an der Berührungsstelle (Salpeter- oder Untersalpetersäure).

6) Verdünnen mit 20 Wasser, Beimischen von Jodkaliumhaltigem Stärkekleister: Bläuung — Untersalpetersäure.

7) Verdünnen, Einlegen von reinem Zink, Einklemmen eines mit Bleizucker getränkten Papierstreifens in den Kork des Gläschens: Bräunung — schweflige Säure.

Erkennen lässt sich die Schwefelsäure leicht an dem in Wasser und Säuren unlöslichen Niederschlag, den sie mit Chlorbaryum im freien Zustande wie in ihren löslichen Salzen hervorbringt (die wenigen in Wasser unlöslichen schwefelsauren Salze liefern durch Zusammenschmelzen mit kohlensaurem Natron — schwefelsaures Natron).

Bestimmung. Dieselbe geht am vollständigsten vor sich durch Versetzen der Flüssigkeit, welche freie Schwefelsäure oder schwefelsaure Salze enthält mit einer Lösung von Chlorbaryum, nachdem mit Salzsäure etwas angesäuert worden. (Bringt die Salzsäure selbst schon einen Niederschlag hervor, so ist Salpetersäure und salpetersaurer Baryt zum Fällen zu wählen.) Den entstandenen Niederschlag lässt man ruhig sich absetzen, zieht die klare darüber stehende Flüssigkeit ab, filtrirt sie, giebt etwas heisses Wasser zu dem Niederschlag, lässt ihn damit in der Wärme stehen und hebt auch diese Flüssigkeit klar ab, und wiederholt diess noch zweimal, bringt dann den schwefelsauren Baryt auf das Filter, und wascht gut aus. Der Niederschlag sammt dem Filter wird gut getrocknet, dann in einem Platintiegel geglüht und nach dem Erkalten gewogen. Er enthält 34,356% Schwefelsäure.

Nicht ganz scharf, aber zu den meisten technischen Zwecken hinlänglich genau soll sich nach *F. Mohr* die Schwefelsäure durch Titriranalyse wie folgt bestimmen lassen.

Man fällt die etwas angesäuerte Flüssigkeit mit Chlorstrontiumlösung, lässt den Niederschlag einige Zeit in der Wärme sich absetzen und bringt ihn unter Vorsichtsmassregeln, die so eben für die Filtration beim schwefelsauren Baryt angeführt wurden, auf das Filter und wascht etwas aus. Ist diess geschehen, so spritzt man den Niederschlag, was

sehr leicht geschehen soll, vollständig in ein Glas und digerirt in der Wärme mit einer Lösung von kohlensaurem Natron. Es wird dadurch nach *Mohr* alles schwefelsaure Strontiansalz in kohlensauren Strontian umgewandelt. Man bringt wieder zurück auf das Filter, süsst aus bis keine alkalische Reaktion mehr bemerkbar ist, und wirft dann das Filter sammt dem Niederschlag in das Becherglas, worin die Zersetzung des schwefelsauren Strontians stattgefunden hat. Man giesst dann etwas Wasser und Lacmustinktur darauf und füllt zuletzt eine überschüssige aber dem Volum nach bekannte Menge Normalsalpetersäure zu (§ 14. 2). Der Niederschlag löst sich vollständig (wenn nicht etwas schwefelsaurer Strontian unzersetzt blieb). Man erwärmt das Ganze gelinde und titrirt zurück mit Normalkali, oder Natron oder kohlensaurem Natron (§ 14. 4) bis die Färbung der Lacmustinktur in Blau umschlägt. Um diess gut beobachten zu können stellt man das Probeglas auf eine weisse Unterlage. Man zieht die C.C. Normalkali von denjenigen der Normalsalpetersäure ab und berechnet für jede C.C. des Restes der letztern 0,040 SO_3 oder 0,049 SO_3, HO je nachdem man auf wasserfreie Säure oder das erste Hydrat zurückzuführen hat.

Die Gehaltsbestimmung der Schwefelsäure siehe am Schlusse dieses Kapitels: Acidimetrie und aräometrischer Anhang.

§ 29. **Säuren des Chlors.**

a) Die unterchlorige Säure, Bleichmittel, jedoch nicht im freien Zustande, sondern an Basen gebunden. Siehe Chlornatron und Chlorkalk (Kap. XVI.)

b) Chlorwasserstoffsäure. Salzsäure. Das mit Chlorwasserstoff vollkommen gesättigte Wasser, die konzentrirte wässrige Salzsäure hat ein spezifisches Gewicht von 1.21, ist farblos, raucht an der Luft, riecht stechend, nach salzsaurem Gas. Die käufliche ist gewöhnlich gelb, was entweder von Eisen oder von organischen Stoffen herrühren kann.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Auf Platinblech verdampft: Rückstand, beim Erhitzen sich bräunend — organische Substanzen; feuerbeständig anorganische Materie.

2) Der Abdampfungsrückstand in reiner Salzsäure gelöst *a*) Zusatz von Chlorbaryum: weisser in Salzsäure unlöslicher Niederschlag — schwefelsaure Salze, *b*) Zusatz von Blutlaugensalz: blaue Färbung — Eisen, *c*) Zusatz von Schwefelwasserstoff: brauner Niederschlag — Blei (weiter zu prüfen).

3) Zusatz von Zinnchlorür und Salzsäure, Erwärmen und Beimischen einiger Tropfen Kupfervitriollösung: braune Färbung — schweflige Säure.

4) Einleiten von Schwefelwasserstoffgas: gelber Niederschlag, in Ammoniak löslich, daraus durch Säure wieder fällbar und auf Platinblech erhitzt ohne Rückstand flüchtig — Arsen. (Nähere Prüfung hierauf siehe arsenige Säure.)

5) Versetzen mit Indigolösung: Entfärbung — Chlor- oder Salpetersäure.

Erkennen lässt sich die Chlorwasserstoffsäure und ihre sämmtlichen löslichen Verbindungen (Chlormetalle) durch den weissen Niederschlag, den sie mit salpetersaurer Silberlösung hervorbringen, welcher in Salpetersäure unlöslich, in Ammoniak aber leicht löslich ist, und dem Licht ausgesetzt blauviolett wird.

Bestimmung. Diese kann mit hinlänglicher Schärfe volumetrisch vorgenommen werden. Die Chlorwasserstoffsäure oder ein lösliches saures Salz derselben müssen zuerst durch kohlensaures Natron neutral gemacht werden. Eine abgewogene Menge der Verbindung wird gelöst, mit 4—5 Tropfen neutralem chromsaurem Kali in einem Becherglase versetzt und nun so lange aus einer Bürette zehendnormale Silberlösung zugesetzt, bis der röthliche Niederschlag, der immer im Anfange nach dem Zutröpfeln entsteht, beim Schütteln nicht wieder weiss wird. Es bildet sich nämlich hiebei bleibend nur dann das rothe chromsaure Silberoxyd, wenn gar keine Chlorverbindung mehr vorhanden ist. Hat man etwas zu viel Silberlösung zugesetzt, so wird mit normaler (rationell titrirter) Kochsalzlösung zurücktitrirt bis eben die letzte Menge des rothen Niederschlags verschwindet, und die Anzahl C.C. von jener der Silberlösung abgezogen. Jeder C.C. zehendnormaler Silberlösung entspricht 0,00355 Chlor oder 0,00365 Chlorwasserstoff oder überhaupt einem Zehntausendtheil Atom jeder Chlorverbindung, wenn diess in Grammen ausgedrückt ist. Gehaltsbestimmung der Salzsäure siehe am Schluss dieses Kapitels in Acidimetrie und aräometrischer Anhang.

§ 30. Säuren des Stickstoffs.

Von denselben kommt nur die Salpetersäure (im verdünnten Zustand Scheidewasser) zu technischen Anwendungen im Handel vor.

Es ist eine farblose (durch Lichteinfluss zuweilen gelb gewordene) Flüssigkeit von 1,52 bis 1,53 spezifischem Gewicht, von schwachem unangenehmem Geruch, sehr sauer und ätzend, zerstört die meisten organischen Stoffe schnell und färbt sie gelb. Das Scheidewasser — Salpetersäure mit zwei Theilen Wasser verdünnt — ist minder ätzend, giftig, stark sauer, spezifisches Gewicht 1,42.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Abdampfen in einer Platinschale: Rückstand — fixe Salze (näher zu prüfen).

2) Verdünnen mit Wasser, Zusatz von Chlorbaryumlösung: weisser Niederschlag — Schwefelsäure, schwefelsaure Salze.

3) Versetzen mit salpetersaurer Silberoxydlösung: weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag — Chlor, Chlorwasserstoff, Chlormetalle.

4) Sättigen mit kohlensaurem Natron, Einfüllen der Flüssigkeit in ein Stöpselglas, dass dieses bis zur Hälfte damit gefüllt ist, Zusatz von etwas Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure, Einklemmen eines Stärkekleisterpapiers über dem Niveau der Flüssigkeit und Stehenlassen: blaue Färbung — Jod (nicht selten in solcher Säure, die aus Natronsalpeter dargestellt wurde).

Erkennen lässt sich die Salpetersäure und ihre Verbindungen dadurch, dass sie mit einem Tropfen Indigo in Schwefelsäure gelöst und mit etwas Schwefelsäure versetzt die blaue Farbe dieser Lösung zerstört.

Bestimmung. Die gebundene Salpetersäure (freie kann leicht in ein salpetersaures Salz umgewandelt werden) lässt sich durch folgendes Titrirverfahren bestimmen. Man wägt $^1/_2$—1 Gramm des salpetersauren Salzes und die 12fache Menge des Eisenoxyduldoppelsalzes (Kap. II. *C.* 27) genau ab, bringt beide in eine Retorte mit Tubulus und setzt reine rauchende Salzsäure zu um die Körper zu lösen. Der Retortenhals ist schräg aufwärts gekehrt, durch den Tubulus leitet man kohlensaures Gas ein (um die Luft auszutreiben und ihre oxydirende Wirkung zu hindern), die Retorte wird erhitzt und die Flüssigkeit zum Kochen gebracht, bis alles Stickoxyd entwichen ist, wozu längere Zeit erfordert wird. Nachdem die Flüssigkeit ausgegossen und die Retorte ausgespühlt ist, wird auf 300—500 C.C. verdünnt und 50—100 C.C. also ein genau gemessener aliquoter Theil derselben in ein Becherglas gebracht und mit Chamäleonlösung titrirt. Diese Flüssigkeit oxydirt unter Entfärbung das Eisenoxydulsalz, das durch die Salpetersäure des in Untersuchung befindlichen Salzes nur zum Theil in Oxyd verwandelt worden, vollständig. Man fügt also unter wiederholtem Bewegen der Flüssigkeit langsam und so lange Chamäleonlösung zu, bis die letzten Tropfen nicht mehr entfärbt werden.

Man hat um den Salpetersäuregehalt des Salzes zu bestimmen, zuerst den Titre der Chamäleonlösung gegen das Eisenoxyduldoppelsalz kennen zu lernen, d. h. zu erfahren, wie viel von ersterem zur Oxydation z. B. eines Gramm des letztern gebraucht werde. Es sei diess Verhältniss z. B. so gefunden, dass 20 C.C. Chamäleon für 1 Gramm jenes Salzes nöthig sind. Man habe zur Untersuchung 12 Gramm des Eisensalzes und 1 Gramm der Salpetersäureverbindung genommen, aber dann nur den 4ten Theil der Flüssigkeit mit Chamäleon titrirt; es kommen 3 Gramm Eisensalz also auf diesen Theil und diese erforderten, wenn nicht

theilweise Oxydation durch die Salpetersäure vorangegangen wäre, 60 C.C. Chamäleon. Es seien nun nur 45 C.C., also für alles Eisensalz 4 × 45 = 180 C.C. und für 1 Gramm 15 C.C. Chamäleon erforderlich gewesen, d. h. $^1/_4$ des Eisensalzes ist durch die Salpetersäure, $^3/_4$ durch Chamäleon oxydirt worden. E sentsprechen nun 1 Gramm des Eisensalzes 0,0459 Gramm wasserfreier Salpetersäure (1 Aeq. : NO_5 = 54 giebt 3 Aeq. : 0 = 24 ab. Zwei Aeq. des Eisensalzes = 2 × 196 = 392 nehmen aber 1 Aeq. 0 auf um Eisenoxyd zu bilden, also bedarf es 6 Aeq. desselben um 3 Aeq. 0, die von 1 Aeq. NO_5 frei werden, zu binden. Es verhält sich aber 6 × 196 = 1176 : 54 = 1,00 : 0,0459), 3 Gramm Eisensalz entsprechen also 3 × 0,0459 Gramm = 0,1377 wasserfreier Salpetersäure.

Die allgemeine Regel der Berechnung ist: aus dem Unterschied des Chamäleonverbrauches für das frische und das theilweise durch die Salpetersäureverbindung oxydirte Eisendoppelsalz die Menge des durch Salpetersäure oxydirten Eisensalzes zu bestimmen, sodann für je 1 Gramm desselben, den man auf diese Weise gefunden hat, 0,0459 Gramm wasserfreie Salpetersäure (oder wenn es gilt auf Salpeter zu berechnen) 0,08598 Salpeter = KaO, NO_5 als durch die Analyse gefunden anzunehmen.

Als vollkommen übereinstimmende Resultate gebend ist leider diese Methode nicht anzusehen.

Die Gehaltsbestimmung der Salpetersäure siehe am Schlusse dieses Kapitels — Acidimetrie und aräometrischer Anhang.

§ 31. **Säuren des Arseniks.**

Die Arseniksäure (Arsensäure) hat zwar technisch gebrauchte Verbindungen; im freien Zustande hat sie nicht, sondern nur die arsenige Säure Anwendung.

Diese kommt vor als weisses Pulver (Giftmehl) oder als eine spröde geschmolzene Masse (Arsenikglas), zuweilen durchsichtig, mit der Zeit undurchsichtig porzellanartig werdend. Im erstern Zustande ist sie spezifisch leichter als im letztern. Sie ist im Wasser, besonders in heissem, löslich. Die Löslichkeit nimmt durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure zu. Sie ist schmelzbar zu klarem Glase und flüchtig; die Dämpfe sind giftig.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Erhitzen in einem langen an beiden Enden offenen unten etwas spitz ausgezogenen schräg in die Flamme gehaltenen Glasrohr, unter genauester Vorsicht, dass sich die Dämpfe nicht in die Luftschichten, worin man arbeiten soll, verbreiten: Rückstand, der nicht flüchtig ist — erdige Beimengungen, Schwerspath, Gyps, welche dem Gift-

mehl zuweilen absichtlich beigemengt vorkommen, und weiter untersucht werden können.

Die glasige arsenige Säure kommt kaum verunreinigt vor.

2) Kochen mit Aetznatron im Ueberschuss: die Dämpfe röthen Curcumapapier, oder entwickeln einen Rauch in der Nähe eines mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Glasstabes — Ammoniumverbindungen z. B. Salmiak.

3) Versetzen mit überschüssiger Salpetersäure, Erhitzen bis vollständige Lösung erfolgt und die Entwicklung rother salpetriger Dämpfe aufgehört hat, dann Versetzen der stark sauren Lösung mit einigen Tropfen salpetersaurer Silberlösung: weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag — Chlorverbindungen (ob flüchtige oder fixe ist durch Versuch 1 und 2 entschieden).

Erkennen lässt sich die arsenige Säure durch Folgendes; alle Arsenverbindungen (mit Ausnahme des Schwefelarsens, Operments, Realgars, die indess durch Zusammenreiben mit kohlensaurem Natron, Schmelzen in einem Porzellantiegel, Auflösen in Salpetersäure, eine Flüssigkeit bieten, die ebenfalls zu den Versuchen geeignet ist) charakterisirendes Verhalten:

In einer Glasflasche *c* Fig. 30 mit doppelt durchbohrtem Kork und einer eingesetzten geraden, bis fast zum Flaschenboden reichenden Trichterröhre *d*, und einer zweiten rechtwinklig gebogenen, die unmittelbar unter dem Kork mündet, und an welche horizontal ein weiteres mit Chlorcalcium gefülltes Glasrohr *b*, das wieder in eine starkwandige aber enge, rechtwinklig gebogene, zu einer offenen Spitze ausmündende Röhre *a* trägt, wird metallisches Zink in kleinen Spähnen und etwa 15—20fach verdünnte chemisch reine Salzsäure gegossen. Nach einiger Zeit, wenn die Gasentwicklung im Gang und alle im Apparat befindlich gewesene Luft durch *a* entwichen ist, wird das ausströmende Gas bei *a* angezündet. Man hält eine Porzellanschale oder einen Teller dicht über die Flamme, so dass dieselbe ihn bespühlt, und beobachtet, ob sich an dem kalten Porzellan metallische Flecken ansetzen. Nur wenn man sich überzeugt hat, dass das nicht der Fall ist, kann die Vorrichtung als tauglich, d. h. der Inhalt der Flasche, Zink und wässrige Schwefelsäure, als rein

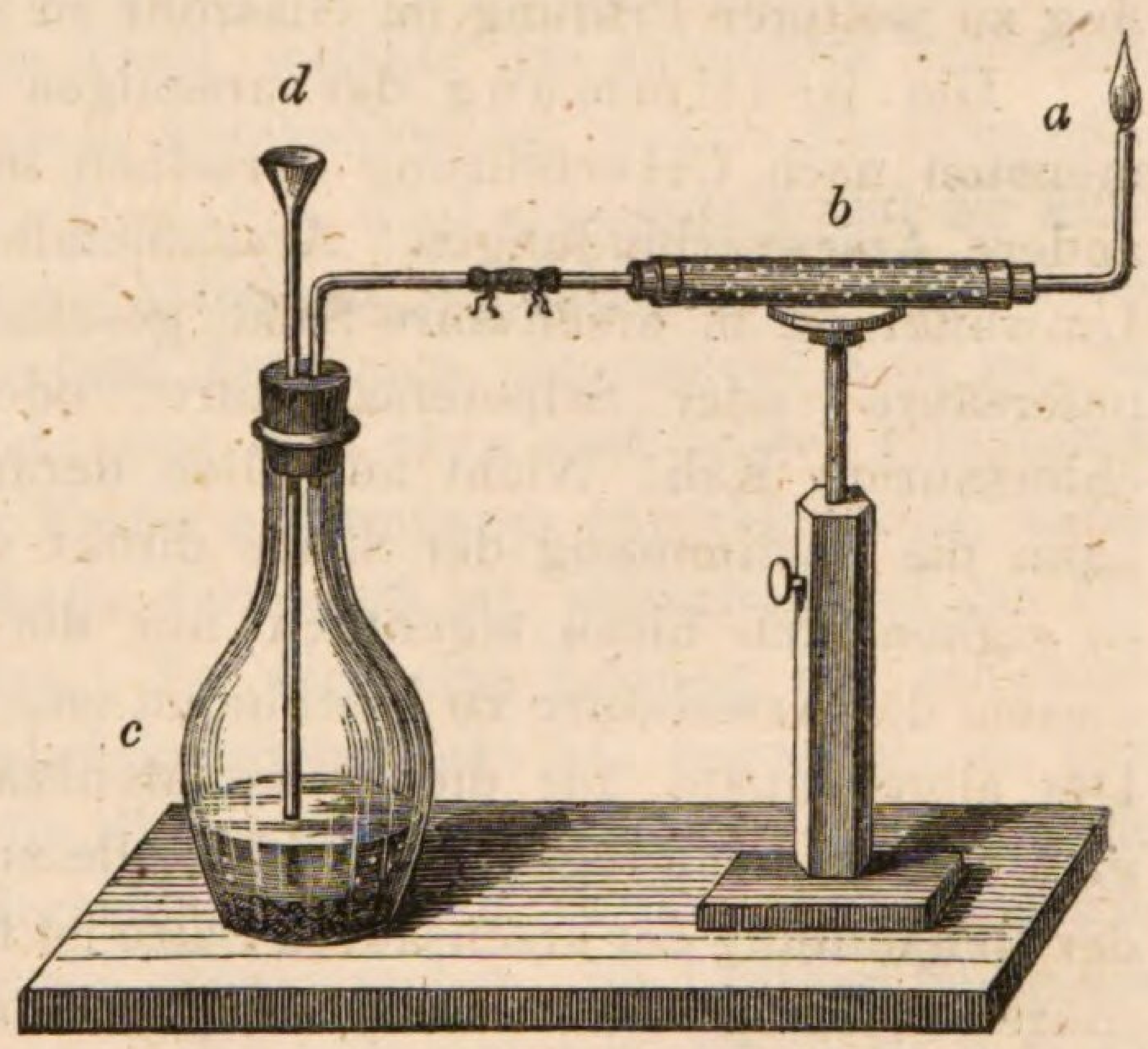


Fig. 30.

betrachtet werden. In diesem Fall wird eine kleine Spur der für Arsengehalt verdächtigen Substanzen im gelösten Zustand durch das Trichterrohr eingegossen. Das Wasserstoffgas wird arsenhaltig und das Arsen wird durch die abkühlende Wirkung der Porzellanplatte an der letztern als zarter metallicher Anflug niedergeschlagen. (Nur Antimon kann durch ein ähnlisches Verhalten trügen; wie diess von Arsen unterschieden werde, siehe Kapitel XII.)

Diese Methode rührt von *Marsh* her, der Apparat heisst daher der *Marsh'*sche. Derselbe lässt manche Modifikationen zu, mittelst deren ein genaueres Resultat, wie es z. B. bei gerichtlichen Untersuchungen nöthig ist, erzielt werden kann; zu technischen Zwecken kann der beschriebene Apparat bei nur einiger Vorsicht wohl ausreichen. Leicht anzubringen ist indessen folgende Verbesserung: die Winkelröhre, aus deren senkrechtem Theil das Gas ausströmt, wird so gerichtet, dass ihr horizontales Stück etwa 1 Fuss lang ist. Man stellt um zu prüfen, ob Zink und Schwefelsäure arsenfrei sind, unter dasselbe, etwa in die Mitte eine brennende Weingeistlampe, wodurch sich bei Arsengehalt der Materialien nach einiger Zeit hinter der erhitzten Stelle ein metallischer Anflug zeigt. Auch nach Beimengung der auf Arsengehalt zu prüfenden Substanz kann man die Erhitzung fortdauern lassen, um den Metallanflug zu weiterer Prüfung im Glasrohr zu sammeln.

Die Bestimmung der arsenigen Säure geschieht am vollkommensten nach Ueberführung derselben in Arsensäure; dasselbe gilt für andere Arsenverbindungen: Arsenmetalle, Schwefelarsen u. s. w. Die Umwandlung in arsensaure Salze geschieht durch Einwirkung von Salpetersäure, oder Salpetersalzsäure, oder Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali. Nicht aus allen derartigen Arsensäureverbindungen kann die Bestimmung der Säure direkt vorgenommen werden, sondern es eignen sich hiezu eigentlich nur die arsensauren Alkalien; wie in diesen die Arsensäure zu bestimmen ist, wird unten angegeben werden. Der allgemeinste, für die grosse Mehrzahl der Fälle, d. h. auch wenn man mit Beimengungen andrer Metalle zu thun hat, sich eignende Weg der Behandlung der arsensauren Salze ist folgender: Man säuert mit Salzsäure an, bringt die Salze in Lösung, und fügt zunächst schwefligsaures Natron zu. Diess darum, weil dadurch arsenige Säure gebildet wird, welche vollkommner als die Arsensäure gefällt werden kann. In die so vorbereitete Lösung wird Schwefelwasserstoff geleitet, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht, dann dieselbe sammt dem Niederschlag in die Wärme gestellt, filtrirt und ausgewaschen. Der Niederschlag kann alle durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle (also die Gruppe *B.* Kap. III.) enthalten. Der Niederschlag wird mit Schwefelammonium digerirt; es gehen dadurch mehrere der möglicherweise darin enthaltenen Schwefelverbindungen in Lösung (diejenigen der Gruppe *B. a.*). Durch Zusatz von

Chlorwasserstoffsäure werden sie aus der Lösung niedergeschlagen, der Niederschlag wieder mit Salpetersalzsäure oxydirt, eingedampft, und mit einem Gemenge aus salpetersaurem und kohlensaurem Natron zusammengeschmolzen. Die geschmolzene und wieder erkaltete Masse wird mit heissem Wasser behandelt, und es befindet sich in der Lösung arsensaures (möglicherweise neben zinnsaurem) Natron. Hatte die qualitative Analyse der zu untersuchenden Substanz Zinn ergeben, so muss dieses vorerst beseitigt werden. Es ist aufs Neue mit Salzsäure anzusäuern, schwefligsaures Natron zuzufügen, Schwefelwasserstoff einzuleiten, der Niederschlag zu sammeln und auszuwaschen und zu trocknen. Derselbe wird in eine Röhre gebracht, in deren Mitte sich eine kugelförmige Erweiterung befindet. Ist derselbe genau in die Kugel gefüllt, so wird zunächst abgewogen. Das eine Ende der Kugelröhre wird nun über einer Lampe rechtwinklig gebogen, das gerade Ende mit einem Schwefelwasserstoffgasentwicklungsapparate in Verbindung gesetzt, und das andere in ein Glas, das Aetzammoniak enthält, eingetaucht. Nachdem einige Zeit Schwefelwasserstoff entwickelt und der Apparat damit angefüllt worden, wird die Kugel durch eine untergestellte Weingeistflamme erwärmt; es erfolgt nun die Sublimation von Schwefelarsen, das zum Theil (mit Schwefel) in das Ammoniak streicht, zum Theil in der Glasröhre sich verdichtet. Man schneidet nach Beendigung des Versuches die Glasröhre, d. h. den Theil, welcher das sublimirte Schwefelmetall enthält, ab, und bringt sie in Aetzkalilösung, welche das Schwefelarsen beim Erwärmen auflöst. Das Glas wird abgespühlt und die kalihaltige Lösung mit der ammoniakalischen vereinigt, man fügt ihnen sorgfältig Salzsäure und in kleinen Portionen chlorsaures Kali zu, bis das Arsen sämmtlich oxydirt ist; von dem etwa noch in der Flüssigkeit ungelöst bleibenden, an seiner Farbe erkennbaren Schwefel wird, nachdem die freie Säure grösstentheils verdampft ist, abfiltrirt, und das Filtrat mit Ammoniak übersättigt. Es wird eine Lösung mit schwefelsaurer Magnesia, der etwas Salmiak beigemischt ist, zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entsteht; die Flüssigkeit wird stehen gelassen, nicht erwärmt filtrirt, und der Niederschlag auf einem vorher gewogenen Filter mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, im Luftbad bei genau 100° C. getrocknet und gewogen. Seine Zusammensetzung ist 2 MgO, $NH_4O + AsO_5 + HO$; er enthält 21,05% Bittererde und 51,05% Arsensäure.

§ 32. **Phosphorsäure**, wenig in technischer Anwendung, kommt im flüssigen Zustande und als feste glasartige Masse vor.

Sie soll farblos und geruchlos sein, namentlich nicht Phosphorgeruch zeigen, der zuweilen von phosphoriger Säure herrührt; und soll sich in Wasser ohne Rückstand lösen lassen.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Zusatz von Chlorbaryum und etwas Salpetersäure: weisser Niederschlag, auch nach stärkerer Verdünnung nicht verschwindend — Schwefelsäure.

2) Zusatz von etwas Indigolösung und Erwärmen: Entfärbung — Salpetersäure.

3) Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in die verdünnte Säure, Bedecken des Glases und Stehenlassen: gelber Niederschlag — arsenige Säure oder Arsensäure.

4) Braune Färbung durch das gleiche Reagens — Blei (beide Niederschläge weiter zu prüfen).

5) Zusatz von Ammoniak: weisser Niederschlag — Bittererde oder Kalkerde (näher zu untersuchen).

6) Versetzen mit reiner Salpetersäure und Zugiessen einiger Tropfen salpetersaurer Silberlösung: weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag — Salzsäure.

7) Uebersättigen mit Aetzkali und Erwärmen in einem Kochgläschen: die Dämpfe bräunen Curcumapapier und erzeugen weissliche Nebel an einem nahegebrachten mit Salzsäure befeuchteten Glasstab — Ammoniak.

Erkennen lässt sich die Phosphorsäure durch Versetzen eines ihrer löslichen Salze (die freie kann mit Ammoniak gesättigt werden) mit schwefelsaurer Bittererde gemischt mit Salmiaklösung und etwas Ammoniak; es bildet sich ein weisser körniger Niederschlag (2 MgO, NH_4O, $PO_5 + 12$ aq). Wird ein phosphorsaures Salz in Lösung mit etwas Salzsäure, dann mit essigsaurem Natron und zuletzt mit Eisenchloridlösung versetzt und erhitzt, so erzeugt sich ein rothbrauner Niederschlag.

Wird einem löslichen phosphorsauren Salz etwas molybdänsaures Ammoniak, dann überschüssige Salpetersäure zugesetzt und erwärmt, so erfolgt ein gelber Niederschlag. Es ist zu rathen, vor allen diesen Reaktionen sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die sauer gemachte Lösung zu überzeugen, ob Arsen vorhanden ist, da Arsensäure gegen die genannten Reagentien sich wie Phosphorsäure verhält.

Die Bestimmung der Phosphorsäure hat keine Schwierigkeit wenn man es mit freier Phosphorsäure oder einem phosphorsauren Alkali zu thun hat. Sie erfolgt, wie unten angegeben ist, durch Fällung mit schwefelsaurer Bittererde und Ammoniak. Dagegen ist die Trennung derselben von vielen Basen, mit welchen sie natürlich verbunden vorkömmt, nicht ganz einfach. Ein Weg, der sich für alle phosphorsauren Salze mit Ausnahme der phosphorsauren Thonerde einschlagen lässt, ist

folgender. Man löst die Verbindung in Salpetersäure, setzt der Lösung überschüssige Salpetersäure und reines metallisches Quecksilber, von letzterem so viel zu, dass ein Theil desselben ungelöst bleibt. Das Ganze dampft man auf dem Wasserbade zur Trockne ein; riecht die trockne Masse noch nach Salpetersäure, so wird sie nochmal mit Wasser übergossen und auf dem Wasserbade eingetrocknet. Die ganz trockne Masse übergiesst man mit heissem Wasser, bringt das Ungelöste auf ein nicht zu grosses Filter, wascht mit Wasser aus, bis die abtropfende Flüssigkeit, auf einem Platinblech stark erhitzt, keinen Rückstand mehr lässt. Im Filtrat finden sich alle mit der Phosphorsäure verbunden gewesene Basen, höchstens kann etwas Eisenoxyd im ungelösten Theil geblieben sein. Dieser enthält metallisches Quecksilber, (basisch) salpetersaures Quecksilberoxyd und phosphorsaures Quecksilberoxydul. Das Filter sammt dem Niederschlag wird gut getrocknet, dann in einem Platintiegel ein Gemenge von kohlensaurem Kali und kohlensaurem Natron (44% kohlensaures Natron haltend) gebracht, in die Mitte des Salzgemisches der getrocknete Niederschlag sammt dem Filter gelegt und mit dem Salzgemisch überschüttet, und das Ganze nun gelinde erhitzt, so dass die flüchtigen Stoffe (Quecksilber und Quecksilberoxyd) sich ohne zu starkes Aufschäumen verflüchtigen können; diess soll ohne Schmelzung des Salzgemisches geschehen. Zuletzt soll eine starke Hitze gegeben werden. Die erkaltete Masse wird in heissem Wasser gelöst (war Eisenoxyd in der Verbindung, so bleibt dieses phosphorsäurefrei zurück) und im Filtrat, das gewöhnlich-phosphorsaures Alkali ist, die Phosphorsäure bestimmt, indem man sie mit Salzsäure ansäuert und ihr ein klares Gemische der Lösungen von schwefelsaurer Magnesia mit Salmiak und Aetzammoniak zufügt, und sie zuletzt noch mit freiem Ammoniak versetzt, das Ganze einige Stunden stehen lässt, filtrirt und mit ammoniakhaltigem Wasser auswascht, den Niederschlag trocknet und glüht. Er hat die Zusammensetzung: 2 MgO, PO_5 und enthält 36,03% Magnesia und 63,97 Phosphorsäure (siehe auch Kap. VIII. Bestimmung der Bittererde).

Aus ihrer Verbindung mit Thonerde wird die Phosphorsäure am besten geschieden durch Auflösen in Salzsäure, Versetzen mit so viel Weinsäure, dass durch Ammoniak kein Niederschlag entsteht und Zumischen von schwefelsaurer Magnesia und Salmiaklösung. Der Niederschlag wird behandelt und die Bittererde berechnet wie oben angegeben.

§ 33. **Kohlensäure.**

Die Kohlensäure als gasförmiger Körper kann nicht Waare sein: von Verunreinigung oder Verfälschungen wie bei andern Säuren ist bei ihr nicht die Rede. Dagegen spielt sie in technisch gebrauchten Natur- und chemisch dargestellten Produkten eine so wichtige Rolle dass die

Angabe der Mittel und Wege zu ihrer Nachweisung und Bestimmung hier nicht umgangen werden darf.

Erkennen lässt sie sich wenn sie frei gasförmig oder nur an Wasser gebunden vorkommt daran dass Kalkwasser was man in einer Flasche damit schüttelt stark getrübt wird. Das nehmliche geschieht mit einer Lösung von Bleizucker. Wird zu der Trübung, die in Kalkwasser hervorgebracht worden, ein Ueberschuss von Kohlensäure, durch Einleiten gasförmiger, oder durch Schütteln mit kohlensaurem Wasser hinzugefügt, so wird die Flüssigkeit wieder klar. Aetzkali nimmt die freie Kohlensäure begierig auf. Ein glimmender Spahn in eine Schicht Kohlensäure gehalten erlischt; sie riecht stechend und wirkt eingeathmet erstickend.

Lösungen neutraler kohlensaurer Salze trüben die meisten Lösungen der alkalischen Erdsalze, der Erdsalze und schwermetallischen Salze. Es sind vorzugsweise die kohlensauren Alkalien löslich, Baryt- und Kalksalze geben damit weisse körnige Niederschläge, die unter Aufbrausen beim Uebergiessen mit Salzsäure die Kohlensäure wieder abgeben.

Lösungen doppelt kohlensaurer Salze bringen sogleich mit Quecksilberchlorid keinen, nach und nach einen weissen (nicht ziegelrothen wie einfach kohlensaure Alkalien) Niederschlag hervor, in schwefelsaurer Bittererde erzeugen sie keine Fällung.

Alle kohlensauren Salze gelöste und unlösliche werden von stärkern Säuren unter Aufbrausen zerlegt. Das entweichende Gas ist farblos und hat einen leicht stechenden Geruch. In Kalkwasser oder eine Mischung von Chlorbaryum und Aetzammoniak geleitet erzeugt es einen weissen Niederschlag, ebenso in einer Bleizuckerlösung (nicht bräunlich — Schwefelwasserstoff). Diese Niederschläge sind in verdünnter Salpetersäure unter Aufbrausen löslich.

Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht häufig durch den Gewichtsverlust den ihre Verbindungen beim Uebergiessen mit andern Säuren erleiden. Es ist jedoch nöthig dass bei einer derartigen Bestimmung gesorgt werde, dass nicht auch Feuchtigkeit mit dem kohlensauren Gase entweiche. Ein Beispiel einer solchen Bestimmung ist die des Kohlensäuregehaltes von gebrannten und ungebrannten Kalken. Es kann hinsichtlich des Apparates und der Art und Weise seiner Handhabung die sich auf jede kohlensaure Verbindung anwenden lässt dorthin (Kap. VIII.) verwiesen werden. Sehr genaue Resultate lässt diess Verfahren nicht immer erwarten. Eine etwas abweichende Bestimmungsmethode, von *Fr. Mohr* empfohlen, ist die folgende: Fig. 31 stellt den dazu gebrauchten Apparat dar. Die kleine Flasche ist für Aufnahme der kohlensäurehaltigen Verbindung bestimmt, der Kork derselben ist doppelt durchbohrt, *d* ist eine Pipette oben mit einem starken Quetschhahn ver-

sehen. Diese Pipette wird mit Salzsäure gefüllt und der Hahn festgeschlossen. Der Kork der grössern Flasche ist ebenfalls doppelt durch-

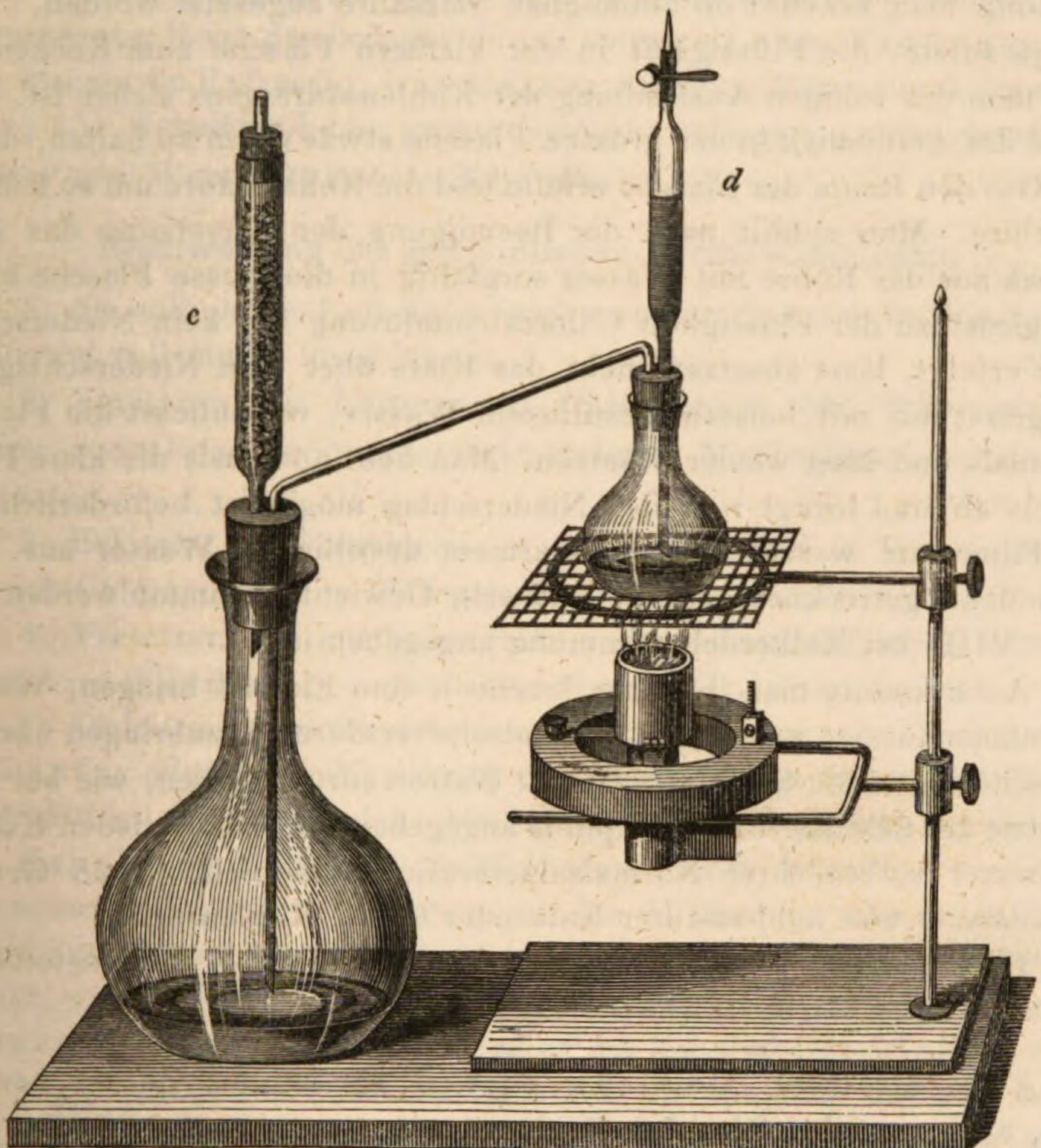


Fig. 31.

bohrt, *c* ist ein oben mit Kork und Röhrchen versehenes weiteres Rohr das mit nicht zu feinen Glassplittern gefüllt ist. Nach Wegnahme des obern Korkes wird durch diese Glassplitter hindurch in die grössere Flasche Aetzammoniak gegossen, und zwar soviel dass nach der vollständigen Zusammenstellung des Apparates die Gasentwicklungsröhre, welche beide Flaschen verbindet, beinahe bis zur Flüssigkeitsoberfläche reicht. Es bleibt etwas Ammoniak an den Glassplittern anhängen. Ist die grosse Flasche und das Aufsatzröhrchen in dieser Weise hergerichtet, so wird die abgewogene zu untersuchende Substanz mit einigen Lothen Wasser in die kleinere Flasche gebracht, die Pipette aufgesetzt und der befeuchtete Kork fest eingefügt. Man lässt durch kurzes Oeffnen des Quetschhahns etwas Salzsäure zu der kohlensauren Verbindung laufen, entwickelt allmälig die Kohlensäure die in die grosse Flasche übertritt und dort absorbirt wird und fährt so lange fort bis die Kohlensäureent-

wicklung aufhört. In der kleinen Flasche befindet sich neben der der Untersuchung unterworfenen Substanz etwas Lacmustinktur, an deren Röthung man erkennt ob hinlänglich Salzsäure zugesetzt worden. Man bringt zuletzt die Flüssigkeit in der kleinern Flasche zum Kochen, so dass man der völligen Austreibung der Kohlensäure ganz sicher ist. Gut ist es das Ammoniak in der grossen Flasche etwas warm zu halten, damit sein Gas den Raum der Flasche erfülle und die Kohlensäure um so leichter absorbire. Man spühlt nach der Beendigung der Zersetzung das Ammoniak aus der Röhre mit Wasser sorgfältig in die grosse Flasche hinab und giesst zu der Flüssigkeit Chlorcalciumlösung bis kein Niederschlag mehr erfolgt, lässt absetzen, hebt das Klare über dem Niederschlag ab, übergiesst ihn mit heissem destillirtem Wasser, verschliesst die Flasche nochmals und lässt wieder absetzen. Man hebt nochmals die klare Flüssigkeit ab und bringt nun den Niederschlag möglichst beförderlich auf das Filter und wascht ihn mit warmem destillirtem Wasser aus. Er kann dann getrocknet geglüht und sein Gewicht bestimmt werden wie Kap. VIII. bei Kalkerdebestimmung angegeben ist.

Auch könnte man ihn noch feucht in eine Flasche bringen, Wasser und überschüssige gemessene Normalsalpetersäure hinzubringen und die überschüssige freie Salpetersäure mit Natron zurücktitriren, wie bei Acidimetrie am Schlusse dieses Kapitels angegeben ist. Einem jeden Kubikcentimeter verbrauchter Normalsalpetersäure entspricht 0,028 Gramm Kalk oder 0,050 kohlensaurer Kalk oder 0,022 Kohlensäure.

Die Bestimmung der Kohlensäure (des Kohlenstoffs) in organischen Substanzen siehe Kap. XIX.

§ 34. **Kleesäure** (Oxalsäure; weil sie oft aus Zucker bereitet wird, auch zuweilen fälschlich Zuckersäure).

Dieselbe stellt farblose weissliche Krystalle dar, die, in Wasser gelöst, demselben einen stark sauren Geschmack ertheilen; innerlich giftig.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Sie soll sich in heissem Wasser ohne Rückstand lösen.

2) Auf Platinblech erhitzt: kohliger Rückstand — andere organische Materie.

3) ,, ,, ,, Aschenrückstand — Salze (nicht selten Kali).

4) Versetzen mit Indigolösung: Entfärbung — Salpetersäure.

5) An der Luft soll sie nicht feucht werden — häufig geschieht diess, wenn sie Zuckersäure enthält.

6) Einleiten von Schwefelwasserstoff: dunkle Trübung, zuweilen Blei (näher zu prüfen).

Erkannt wird dieselbe, indem man die Lösung mit einigen Tropfen Aetzammoniak versetzt und Gypswasser (destillirtes Wasser, das man mit geriebenem ungebranntem Gyps längere Zeit in Berührung liess) dazubringt; diess erzeugt eine Trübung darin (von kleesaurer Kalkerde), was keiner andern Säure zukommt.

§ 35. **Weinsäure** bildet grosse farblose, sehr sauer schmeckende, in Wasser und Weingeist lösliche Krystalle.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Sie soll an der Luft nicht feucht werden und sich in Wasser und Weingeist vollständig lösen lassen.

2) Versetzen der Lösung mit Chlorbaryum und Salpetersäure: weisser auch beim Verdünnen nicht löslicher Niederschlag — Schwefelsäure.

3) Erhitzen auf Platinblech: weisser Rückstand in Wasser löslich und mit Chlorbaryum eine Fällung gebend — schwefelsaure Salze.

4) Versetzen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung mit salpetersaurer Silberlösung — Salzsäure oder Chlormetalle.

5) Einleiten von Schwefelwasserstoff: Bräunung oder Niederschlag — Kupfer oder Blei (Erwärmen des Niederschlags mit Salpetersäure, Uebersättigen mit Ammoniak: blaue Färbung — Kupfer).

Erkennen lässt sich die Weinsäure durch folgendes Verhalten. Kalkwasser bringt mit den Lösungen der Weinsäure oder in löslichen weinsauren Salzen, wenn es bis zu anfangender alkalischer Reaktion zugesetzt wird, einen weissen Niederschlag hervor, der sich in kalter Aetznatronlauge oder in Essigsäure leicht wieder löst. (Kleesäure giebt ebenfalls den Niederschlag, der aber weder in Kalilauge noch in Essigsäure löslich ist — Unterschied von Kleesäure.) Weinsäure erzeugt auch mit nicht zu sehr verdünnten Lösungen von Kalisalzen einen weissen, krystallinisch körnigen Niederschlag.

Ihre Unterscheidung von Citronensäure siehe bei dieser Säure.

§ 36. **Citronensäure.** Farblose, stark saure Krystalle in gelinder Wärme verwitternd, in kaltem und heissem Wasser, sowie in Weingeist löslich.

Die Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen geschieht ganz wie bei der Weinsäure (siehe den vorangehenden §).

In einem Gemenge von Weinsäure- und Citronensäurekrystallen lassen sich beide unterscheiden durch Aufstreuen auf eine Glasplatte, die mit einer Schichte von Aetzkalilösung bedeckt ist. Die Weinsäurekrystalle werden hiebei undurchsichtig, weiss, und zerfallen in kleine Weinsteinkrystalle, während die Citronensäure unverändert bleibt.

Erkennen lässt sich die Citronensäure dadurch: sie giebt mit Kalkwasser in der gewöhnlichen Temperatur keinen Niederschlag, dieser bil-

det sich aber beim Erhitzen bis zum Kochen. (Unterschied von Weinsäure, und zugleich auch Prüfungsmittel auf Weinsäuregehalt.)

§ 37. **Essigsäure** und **Essig.**

Die Essigsäure kommt als sogenannter Eisessig, eine farblose Krystallmasse mit 15 pCt. Wassergehalt vor; die gewöhnliche im Handel befindliche ist aber flüssig, von starkem angenehmem Essiggeruch und farblos. Ihre Stärke, und mit derselben das spezifische Gewicht schwanken. Die sogenannte konzentrirte Essigsäure hat das Gewicht von 1,035 (siehe über diese Verhältnisse im Anhang über aräometrische Bestimmungsmethoden).

Nachweis der gewöhnlichen Verunreinigungen und Verfälschungen.

1) Abdampfen bei gelinder Wärme in einer Platin- oder Porzellanschale: bräunlicher Rückstand — organische, häufig brenzliche Stoffe.

2) Glühen des Abdampfungsrückstandes: weisse, der Glühhitze widerstehende Masse — Salze (näher zu prüfen auf Natron, Kalk etc.).

3) Versetzen mit Indigolösung und Erwärmen: Entfärbung — Salpetersäure.

4) Verdünnen und Versetzen mit salpetersaurer Silberlösung: weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag — Salzsäure.

5) Verdünnen und Versetzen mit Chlorbaryum: weisser in Salpetersäure unlöslicher Niederschlag — Schwefelsäure.

6) Versetzen mit reiner Schwefelsäure und einem Stückchen metallischen Zinks, Dareinhalten eines Streifen mit Bleizuckerlösung getränkten Papiers: Bräunung — schweflige Säure.

Erkennen lässt sie sich durch Erwärmen mit Weingeist und etwas Schwefelsäure, wobei die freie Essigsäure, sowie ihre Salze, den Geruch nach Essigäther zeigt. Ihre löslichen Salze (die freie wird mit Natron gesättigt) geben mit Eisenchlorid eine tief dunkelrothe Färbung. Aus der Lösung fällt durch Kochen Eisenoxydhydrat nieder.

Der **Essig** ist gewöhnlich das Produkt der sauren Gährung (Verwesung) weingeisthaltiger Getränke, des Branntweins, Weins, Biers, Apfel- und Birnweins, ungehopfter gegohrner Getreidewürzen u. s. w. (Wein- Bier- Fruchtessig etc.). Zuweilen wird Holzessig, von den theerartigen Bestandtheilen möglichst befreit, aromatisirt als Speiseessig in den Handel gebracht, oder schwacher, durch Säurung weingeistiger Flüssigkeiten erzeugter Essig damit versetzt, um diesem Stärke zu geben.

Je nach der Abstammung werden die verschiedenen Essigsorten abweichende Eigenschaften haben, da sie in der Regel nicht durch Destillation gewonnen sind und ihnen von den Bestandtheilen der Flüssigkeiten, woraus sie erzeugt werden, vieles anhängen muss. Diese Nebenbestandtheile sind, je nach der Gebrauchsart eines Essigs, nach-

theilig oft aber selbst erwünscht. Als Speiseessig ist z. B. der Weinessig sehr beliebt, der entschieden die grösste Menge solcher Nebenbestandtheile hat.

In jedem Falle der Anwendung ist absichtlicher Zusatz von andern, namentlich Mineralsäuren, um den Essig scheinbar stärker zu machen, schädlich und verwerflich.

Was über das Auffinden der Salpetersäure oben bei Essigsäure gesagt ist, gilt auch hier.

Da aber sowohl Salze der Schwefelsäure als Salzsäure im Brunnen- und Flusswasser, und in den Weintrauben und Getreidearten enthalten sind, so ist mit dem Nachweis, dass im Essig diese Stoffe enthalten, noch nicht auf einen absichtlichen Zusatz zu schliessen.

Freie Salzsäure (auf welche die Aufmerksamkeit zu richten ist) muss gesucht werden, indem man den fraglichen Essig der Destillation unterwirft und das Destillat mit salpetersaurer Silberlösung prüft. Ein weisser, bei Wasserzusatz nicht verschwindender, in Ammoniak löslicher Niederschlag verräth diese.

Freie Schwefelsäure wollte man nachweisen durch die bleibend röthende Wirkung, die damit versetzter Essig auf Lacmuspapier ausübt, während die durch Essigsäure hervorgebrachte Röthung nach dem Trocknen des Lacmuspapiers verschwindet. Allein Weinsäure, im Weinessig vorkommend, muss ebenso wirken. — *Runge* bringt etwas von dem fraglichen Essig in ein Porzellanschälchen mit ein wenig weissem Zucker zusammen; schwärzt sich dieser beim Abdampfen, so verräth diess freie Schwefelsäure. — *Böttcher* fand, dass die im Wasser, oder Wein, oder Obstwein etc. vorkommenden schwefelsauren Salze die nachfolgende Reaktion nicht hervorbringen, diese also zum Erkennen absichtlicher Zusätze von freier Schwefelsäure dienen könne. Man setzt in einem Probegläschen eine möglichst konzentrirte Lösung von Chlorcalcium zu dem fraglichen Essig und erhitzt bis zum Sieden. Entsteht nach dem Erkalten eine Trübung oder ein Niederschlag von Gyps, so rührt diess von freier Schwefelsäure her.

Freie Weinsäure dient zuweilen auch zur Verfälschung. Obschon sie beim Weinessig vom Wein herkommen kann, so ist eine ungewöhnliche Menge derselben doch eine Anzeige absichtlicher Beimengung. Man findet sie, wenn man das Extrakt von etwa 200 Gramm verdampften Essigs mit Weingeist behandelt, filtrirt und der Lösung Chlorkaliumlösung zusetzt, wodurch sich Weinstein ausscheidet.

Auch kann der frische Essig acidimetrisch (siehe Bestimmung des Säuregehalts der Essigsäure) geprüft, und von einer zweiten Portion die Essigsäure durch Verdunstung entfernt und das verdünnte Extrakt (in welchem man von der Abwesenheit anderer mineralischer Säuren sich überzeugt haben muss) ebenfalls acidimetrisch geprüft werden. Das

letztere Resultat vom ersteren abgezogen giebt die Essigsäure, während zugleich im Extrakt die Weinsäurebestimmung mit dieser Probe ausgeführt ist.

Scharfe Pflanzenstoffe, Pfeffer, spanischer Pfeffer etc. sind in dem Verdampfungsrückstand aufzusuchen und gewöhnlich am Geschmack zu erkennen, oder man sättigt Essig mit reiner Soda, bis er allen sauren Geschmack verloren, und prüft auf den Geschmack.

Die Frage, ob ein Essig aus Branntwein, Wein, Bier, Stärkegummi, Apfel- oder Birnwein etc. gemacht worden, lässt sich zuweilen aus der Natur des Rückstandes nach Verdampfung der Säure und des Wassers erschliessen.

Weinessig lässt im Extrakt Weinstein, und dasselbe schmeckt etwas adstringirend. (Die Möglichkeit eines Zusatzes von Weinstein oder nur theilweiser Beimischung von Weinessig zu andern Essigen ist damit nicht ausgeschlossen.)

Birnessig lässt ein rein bitteres Extrakt ohne Weinstein.

Apfel- und Birnessig geben keinen Weinstein; das in Wasser gelöste Extrakt fällt Bleiessig gelbgrün, während das wiedergelöste Weinessigextrakt denselben weisslich fällen soll (*Chevallier*).

Branntweinessig (Schnellessig) und Holzessig enthalten die geringste Extraktmenge, das von letzterm riecht oft schwach brenzlich (auch hier ist nur von reinem Essig die Rede).

Stärkezuckeressig und zuweilen Bieressig geben bei Vermischung mit doppelten Maasstheilen Alkohol von 90 Volumprozent oder 0,832 spez. Gewicht einen flockigen Niederschlag, der sich schwer absetzt, er besteht aus Stärkegummi, und ist voluminoser als die auf ähnliche Weise erzeugten Niederschläge anderer Essigarten. Dieser Niederschlag zeigt die Eigenthümlichkeit, dass er in der Zuckerprobe nach *Barreswill* (siehe Zucker) das Kupfer reduzirt wie Zucker.

Ueber Gehaltsbestimmung des Essigs und der Essigsäure siehe am Schlusse des Kapitels Acidimetrie und Anhang: aräometrische Proben.

B. Gehaltsbestimmung der technisch wichtigen Säuren.

Acidimetrie.

§ 38. Die hier zu erwähnenden Methoden der Bestimmung der »Stärke« (des Gehalts) einer Säure bedürfen alle der Voraussetzung, dass in der zu prüfenden Säure nicht fremde saure Bestandtheile seien, welche ein falsches Ergebniss hervorbringen würden. Der Salzsäuregehalt einer Salpetersäure z. B. würde als Salpetersäure veranschlagt werden und scheinbar den Werth dieser Säure erhöhen, anstatt dass diese Beimengung als eine Verringerung des Werthes anzusehen ist.

Die Prüfung auf Reinheit muss also in allen Fällen vorangehen; ganz unbedeutende Spuren anderer Säuren können freilich als einflusslos angesehen werden, aber man muss sich doch klar darüber sein, dass die acidimetrischen Methoden zunächst nur dazu bestimmt sind, den Grad der Verdünnung einer Säure kennen zu lernen.

Es können auch physikalische Eigenschaften, z. B. Siedepunktsbestimmungen oder spezifische Gewichtsbestimmungen, als das Mittel, auf den Säuregehalt von wässrigen Lösungen derselben zu schliessen, gebraucht werden.

In der That dient die Veränderlichkeit des spezifischen Gewichts, in der Regel Hand in Hand gehend mit dem Verdünnungsgrad, als das häufigst gebrauchte Mittel der Gehaltsbestimmung der Säuren. Die dahin gehörenden Verfahrensarten finden sich im Anhang: aräometrische Bestimmungsmethoden, sammt den dazu nöthigen Hilfsmitteln, erläutert.

Die volumetrische Analyse der Säuren wird in folgender Weise ausgeführt. Die (gewogene oder gemessene) Säurelösung wird in ein schwedisches Becherglas gebracht, mit einigen Tropfen Lacmustinktur versetzt, unter die Bürette, welche Normalalkali enthält, gestellt, und von dieser Flüssigkeit so lange in kleinen Portionen zulaufen gelassen und inzwischen die Flüssigkeit mit einem Glasstabe gerührt, bis die rothe Farbe des Lacmus in Blau umgewandelt ist.

Es ist gut neben das die Säure enthaltende Glas ein zweites — beide auf weisser Unterlage — zu stellen, in welch letzterem sich destillirtes Wasser befindet das mit ebenso viel Lacmustinkturtropfen gebläut ist, als man zu der Säure gebracht hat, und mit Alkalizusatz solange fortzufahren, bis beide Flüssigkeiten gleich gefärbt sind. — Es gewährt den Vortheil, dass man jede Rechnung ersparen kann, und den Gehalt der Säuren oder sauren Flüssigkeiten unmittelbar in Prozenten ausgedrückt erfährt, wenn man solche Mengen abwägt, die zu der Normalflüssigkeit in äquivalenten Verhältnissen stehen. 100 C.C. Normalalkali enthalten $\frac{1}{10}$ Aeq. in Grammen, oder 1 Aeq. in Decigrammen ausgedrückt. Wägt man nun ebenfalls ein Aeq. der Säure in Decigrammen ausgedrückt ab, so geben die C.C. Normalalkali, die man zu deren Sättigung braucht, geradezu die Prozente an. Will man den %-Gehalt der wasserfreien Säuren direkt angegeben wissen, so wägt man das Aequivalent der wasserfreien in Decigrammen ab; zur direkten Ermittlung des %-Gehalts des Säurehydrats wird dessen Aeq. in Decigrammen abgewogen u. s. w.

Hieraus ergiebt sich, dass man abzuwägen hat

1) von Schwefelsäure und ihren Verbindungen um

den %-Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure (SO_3) zu finden	4,0 Gr.
,, ,, ,, ,, Schwefelsäurehydrat (SO_3, HO) ,, ,,	4,9 ,,
,, ,, ,, ,, saurem schwefelsaurem Kali (KaO, HO $+ 2\,SO_3$) zu finden	13,611 ,,

2) von Salzsäure
um den %-Gehalt an Chlorwasserstoff (ClH) zu finden 3,646 Gr.

3) von Salpetersäure
um den %-Gehalt an wasserfreier Salpetersäure (NO_5) zu finden 5,4 ,,

4) von Kleesäure
um den %-Gehalt an wasserfreier Kleesäure (C_2O_3) zu finden 3,6 ,,
,, ,, ,, ,, ,, krystallisirter Kleesäure ($C_2O_3 + 3HO$) zu finden 6,3 ,,
,, ,, ,, ,, ,, Kleesalz ($KaO, 2C_2O_3 + 3HO$) zu finden 14,611 ,,

5) von Weinsäure
um den %-Gehalt an wasserfreier Säure ($C_4H_2O_5$) zu finden 6,6 ,,
,, ,, ,, ,, ,, krystallisirter Säure ($C_4H_2O_5 + HO$) zu finden 7,5 ,,

6) von Weinstein ($KaOHO + 2C_4H_2O_5$) 18,811 ,,

7) von Citronen-säure
um den %-Gehalt an wasserfreier Säure ($C_4H_2O_4$) zu finden 5,8 ,,
,, ,, ,, ,, ,, krystallisirter Säure ($C_4H_2O_4 + 1\frac{1}{3}HO$) zu finden 7,0 ,,

8) von Essigsäure
um den %-Gehalt an wasserfreier Säure ($C_4H_3O_3$) zu finden 5,1 ,,
,, ,, ,, ,, ,, erstem Hydrat ($C_4H_3O_3 + HO$) zu finden 6,0 ,,

In Fällen, wo es nicht thunlich ist, die genannten Mengen der Säuren abzuwägen, oder wo man vorzieht ein bestimmtes Maass derselben zur Untersuchung zu nehmen, lässt sich aus der Anzahl der C.C. gebrauchter Normalalkalilösung leicht berechnen, wie viel wasserfreie Säure, oder Säurehydrat etc. in der Flüssigkeit enthalten ist, wenn man die Anzahl der C.C. mit den obigen Zahlen multiplizirt und durch 100 dividirt.

1 C.C. Normalalkali bedeutet also beispielsweise 0,04 Gr. SO_3.

Ueber diese Verfahrensarten ist zu bemerken, dass stark gefärbte Essige wie Weinessig oder rother Holzessig nicht gut auf diesem Wege zu untersuchen sind, da ihre eigne Farbe die der Lacmustinktur zu sehr trübt. In solchen Fällen bringt man in die sauern Flüssigkeiten eine gewogene Menge kohlensauren Baryt, und zwar mehr als zur Sättigung der Flüssigkeiten nothwendig ist, und erwärmt, bis alle Kohlensäure verjagt ist, filtrirt, wascht aus, bringt das Filter sammt dem Niederschlag in ein Becherglas nebst etwas destillirtem Wasser und titrirt mit Normalsalpetersäure, bis die blaue Reaktion eingetreten ist. Um alle Kohlensäure auszutreiben erwärmt man etwas. Den Ueberschuss der Salpetersäure titrirt man rückwärts mit Normalalkali und zieht die C.C.

letzterer Flüssigkeit von ersterer ab und notirt diese. Man hat aber festzustellen wie viel Normalsalpetersäure auf den Gramm kohlensauren Baryt gebraucht wird. Wäre diess z. B. 10 C.C., so wäre $10 \times 0,051 = 0,51$ die äquivalente Menge wasserfreier Essigsäure. Es sei aber zum Neutralisiren mit Normalsalpetersäure für den Rest, der von 1 Gramm kohlensauren Baryt nach dem Kochen mit der Essigsäurelösung blieb, 6 C.C. Normalsalpetersäure gebraucht worden, so repräsentirt die Essigsäure die übrigen 4 C.C. Normalsalpetersäure und ihr Gehalt entspricht $4 \times 0,051 = 0,204$ Gr. wasserfreier Essigsäure oder $4 \times 0,06 = 0,24$ Gr. Essigsäurehydrat, welche Menge dann auf die ganze Quantität der sauren Flüssigkeit, die in Untersuchung genommen worden, bezogen und in Prozente umgewandelt werden kann.

Zur Untersuchung von Flüssigkeiten, die neben Essigsäure Trauben- Wein- Aepfelsäure enthalten, kann auch unter guter Abkühlung der Vorlage die Essigsäure abdestillirt, aufgefangen und für sich titrirt werden, während der Rückstand zu lösen und ebenfalls der Volumanalyse zu unterwerfen ist. Es wird von diesen Verhältnissen bei der Prüfung des Weines weiter die Rede sein. — Siehe auch oben diess Kap. A. Prüfung der Essige.

VII. Kapitel.

Die Alkalien und ihre Verbindungen (Potasche, Aschen, Salpeter, Soda u. s. w.).

A. Nachweisung der Alkalien, Prüfung derselben auf ihre Reinheit.

§ 39. **Kali und Kaliverbindungen.**

1. Das k o h l e n s a u r e Kali und das R o h m a t e r i a l, in welchem es sich findet.

a) Die A s c h e der Landpflanzen enthält, auch wenn sie sehr sorgfältig dargestellt worden, zwischen 50 und 95 Proz. solcher Bestandtheile, die sich in Wasser nicht lösen, gewöhnlich aber ausser diesen mechanische Beimengungen von Sand, Erde u. s. w. und unverbrannte Kohle. Es kann desswegen kaum ein sicherer Schluss auf eine absichtliche Verunreinigung einer Asche aus der Bestimmung der Menge löslicher Bestandtheile gezogen werden. Indessen kommt es doch wohl vor, dass namentlich Torfasche, die als Material zur Gewinnung von Potasche fast gar keinen Werth hat, der Holzasche beigemengt wird. Die Asche wird dadurch schwer, gelblich und weit ärmer an löslichen Bestandtheilen (siehe C. dieses Kapitels).

b) Die Potasche ist ebenfalls ein Gemenge von der verschiedenartigsten Zusammensetzung. Immer enthält auch sie noch Bestandtheile, die in Wasser sich nicht lösen. Doch soll der Rückstand, der beim Uebergiessen der Potasche mit heissem destillirtem Wasser bleibt, bei guten Sorten höchstens 1—3 Prozent betragen; derselbe ist zuweilen nur sehr gering. Wenn die unlöslichen Theile völlig werthlos sind, so ist die Zusammensetzung des löslichen Theiles der Potasche für viele Anwendungen durchaus nicht gleichgültig. In einer jeden nicht absichtlich verfälschten Potasche sind neben dem kohlensauren Kali das Chlorkalium und das schwefelsaure Kali die in stärkster Menge vorkommenden Salze. In einigen Potaschensorten findet sich das Kali theilweise ätzend und nicht in kohlensaurem Zustand. Zuweilen enthält sie auch Schwefelkalium. Ausser diesen von der Asche oder der Bereitungsart herkommenden, auf die Güte der Potasche Einfluss übenden Bestandtheilen kommen noch Verfälschungen mit Chlorkalium (Seifensieder-Unterlauge), Kochsalz, Soda, Sand, kohlensaurem Kalk u. s. w. vor. Wesentlich für den Werth der Potasche ist ferner der Wassergehalt, der, da sie sehr leicht Feuchtigkeit anzieht, häufig wechselnd ist.

Die Frage nach dem Werth einer Potasche des Handels ist viel häufiger die: »Wie viel kohlensaures Alkali ist in der Waare?« als dass man zu wissen begehrte: welches sind die Verunreinigungen? In diesem Kapitel unter C. (Alkalimetrie) ist dasjenige abgehandelt, was, um den wahren Alkaligehalt einer Potasche zu finden, zu thun ist (siehe C α).

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen und Verfälschungen.

a) Aschen: Man benutze zunächst das oben Gesagte, bestimme die Menge der löslichen Bestandtheile durch Uebergiessen mit Wasser, Filtriren und Auswaschen des Ungelösten, Trocknen, Wägen des Unverbrennlichen, dann Glühen des abgewogenen Filterrückstandes unter Luftzutritt, Erkälten und Wiederwägen; der Verlust ist das Organische.

Der Glührückstand ist mit der Lupe auf Sand zu untersuchen.

b) Potasche:

1) Lösen, Ansäuern mit Salpetersäure, Versetzen mit Chlorbaryum: weisser Niederschlag in Säuren unlöslich — Schwefelsäure (oder ihre Salze).

2) Lösen, Ansäuern mit Salpetersäure, Versetzen mit Silberlösung: weisser Niederschlag in Ammoniak löslich — Salzsäure (Chlormetalle; absichtlicher Zusatz von grossen Mengen von Kochsalz nicht selten).

3) Lösen in Wasser, genaues Sättigen der Lösung mit Salzsäure, Versetzen mit metaantimonsaurem Kali: weisser Niederschlag — Natronsalze.

4) Erhitzen vor dem Löthrohr: gelbe, nicht violette Färbung der Weingeistflamme — Natronsalze.

(Kaum wird sich eine Potasche finden lassen, in welcher nicht die sub 1—4 bemerkten Reaktionen eintreten. Einen klaren Aufschluss über deren Preiswürdigkeit erhält man nur durch quantitative Bestimmung dieser Körper und Vergleichung der Resultate mit den Analysen guter Potaschensorten; nur annähernd lässt sich aus der qualitativen Analyse durch Vergleichung der Reaktionen mit gleich konzentrirter Lösung einer als gut erkannten Potasche auf die Güte ein Schluss ziehen.)

5) Versetzen der Lösung mit Schwefelsäure bis zur Sättigung, Hinzugeben einiger Tropfen Indigolösung: Entfärbung — salpetersaure Salze (selten).

6) Tropfenweises Zusetzen von Salzsäure in einem Probirgläschen, Darüberhalten eines mit Bleizucker getränkten Papierstreifens: Bräunung — Schwefelkalium (oder Schwefelnatrium u. dgl.).

7) Versetzen der Lösung mit überschüssiger Chlorbaryumlösung, Abfiltriren vom entstandenen Niederschlag (kohlensaurer und schwefelsaurer Baryt), Prüfen des Filtrates mit Curcumapapier: Bräunung — Aetzkali oder Natron (Ersteres namentlich in amerikanischer zuweilen gefunden und einem Zusatz von Aetzkalk beim Einsieden zuzuschreiben).

8) Uebergiessen mit Weingeist: bläuliche Färbung — deutet auf Zusatz von Lacmus (was, um die bläuliche von mangansaurem Kali herrührende Farbe einiger guten Potaschensorten nachzuahmen, zuweilen geschehen soll).

9) Sättigen einer filtrirten Lösung mit Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne, Wiederaufnehmen mit destillirtem Wasser: unlöslicher Rückstand — Kieselsäure (näher zu prüfen siehe Kap. III. — selten fehlend in Potasche).

10) Sättigen der Lösung mit Salzsäure, Zusatz von Ammoniak und kleesaurem Ammoniak: weisse Trübung — Kalksalze.

c) Einfach kohlensaures Kali muss vollständig löslich und weiss sein; ganz kleine Verunreinigungen mit schwefelsauren Salzen oder Chloriden sind für manche Zwecke nicht nachtheilig.

d) Doppelt kohlensaures Kali muss weiss und vollkommen in Wasser löslich sein, darf an feuchter Luft nicht zerfliessen, und seine Lösung in kaltem Wasser darf in einer Lösung von Quecksilbersublimat nur eine weisse Trübung erzeugen (es darf nicht einfach kohlensaures Salz enthalten).

Das einfach kohlensaure Kali (*c*) und das doppeltkohlensaure Kali (*d*) sind übrigens zu prüfen wie Potasche.

Die Reaktionen 4, 6, 7, 8 und 10 sollen erfolglos bleiben, die 1, 2, 3 und 9 in nur schwachem Maasse bei »Kali carbonicum depuratum«, nicht bei ganz reinem kohlensaurem Kali eintreten.

Gehaltsbestimmung siehe diess Kapitel B. Alkalimetrie. Ueber die quantitativen Bestimmungen zufällig oder absichtlich beigemengter Natronsalze siehe unter: Bestimmung und Trennung der Alkalien.

2. **Aetzkali.** Im festen Zustand Kalihydrat oder Aetzstein, im löslichen Aetzlauge (Seifensiederlauge).

Das feste muss sich vollständig ohne gelbe Flocken (Eisenoxydhydrat) in Wasser lösen, auch in Weingeist vollständig löslich sein. Die Seifensiederlauge enthält gemäss ihrer Darstellungsart immer Verunreinigungen, die von der Potasche herrühren. (Siehe noch Anhang: aräometrische Bestimmungsmethoden.)

Die Lösungen sollen mit Chlorwasserstoffsäure versetzt nicht brausen — Kohlensäure.

Im Uebrigen sind die sämmtlichen Proben, die bei Potasche angegeben sind, vorzunehmen.

3. **Schwefelsaures Kali.** Das einfachsaure Salz soll ungefärbt sein, nicht Lacmus röthen, sich vollständig lösen lassen.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

Die bei Potasche angegebenen Reaktionen 2, 3 und 4 sollen nicht eintreten.

Es wird ferner angesäuert, Schwefelwasserstoffwasser zugesetzt: Niederschlag — gewisse Metallsalze (näher zu prüfen nach Kap. III.).

Mit Ausnahme der sauren Reaktion soll das doppelt schwefelsaure Kali dieselben Eigenschaften haben.

4. **Chlorsaures Kali.** Weisse blättrige Krystalle, sollen nicht Feuchtigkeit anziehen; weder sauer noch alkalisch reagiren.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

Man wende die bei Potasche sub 1, 2 und 3 angegebene Prüfungsweise auf Schwefelsäure, Salzsäure und Natrongehalt an. Salzsäurereaktion wird selten fehlen (unbedeutende Mengen von Chlorkalium können übersehen werden). — Glühen einer Parthie des trocknen Salzes in einem Platintiegel, Auflösen des Rückstandes in Wasser, Eintauchen eines Curcumapapierstreifen: Bräunung — salpetersaure Salze.

Erhitzen einiger Gramme des Salzes in einer kleinen Retorte, Hindurchleiten des entwickelten Sauerstoffgases durch wenig destillirtes Wasser, Zusatz einiger Tropfen Lacmustinktur zu einem Theil, einiger Tropfen Indigolösung zu einem andern Theil: Entfärbung in beiden Fällen — Chlor (weist auf Gehalt an unterchlorigsaurem Salze hin).

5. **Unterchlorigsaures Kali**, siehe unterchlorigsaures Natron und Chlorkalk. Kap. XVI.

6. **Salpetersaures Kali** (Salpeter, Kalisalpeter, Nitrum).

Derselbe soll sich ohne allen Rückstand in Wasser lösen, keine Feuchtigkeit aus der Luft anziehen.

Man hat vor Allem zu unterscheiden, ob man mit Rohsalpeter oder raffinirtem Salpeter zu thun hat. Der ostindische Rohsalpeter ist weiss und enthält in der Regel weniger Unreinigkeiten als der europäische, der nicht selten gelblich gefärbt erscheint.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

Derselbe ist zunächst auf Salzsäure- und Schwefelsäuregehalt, beziehungsweise Chlornatrium Chlorkalium und schwefelsaure Salze sowie auf Natron, das nicht selten in Form von Natronsalpeter zuweilen auch absichtlich beigemengt vorkömmt zu prüfen, wie sub 1, 2 und 3 bei Potasche angegeben worden.

Fernere Reaktionen sind:

Lösen in destillirtem Wasser, Versetzen mit Lösung von kohlensaurem Natron: weisse Fällung — Kalkerde, Bittererde (näher zu prüfen durch kleesaures Ammoniak und phosphorsaures Natron in der vorher etwas mit Ammoniak versetzten Lösung; es sind übrigens beide nicht zu den häufig vorkommenden Verunreinigungen zu zählen).

Vornehmlich für die Schiesspulverfabrikation ist es von grösster Wichtigkeit, die Verunreinigungen des Salpeters ihrer Menge nach durch eine nicht zu weitläufige und leicht ausführbare Methode bestimmen zu können.

Es sind mehrere auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Salpeters gegründete Methoden in Vorschlag gekommen, mittelst deren eine vollständige Analyse umgangen werden soll. Es sind diess die

Empirischen Salpeterproben.

a) *Riffault's* in Frankreich übliche Prüfungsmethode beruht auf der allgemeinen Wahrnehmung, dass eine gesättigte Lösung eines Salzes *a* nicht mehr von diesem Salz, wohl aber von einem Salze *b* aufzulösen im Stande ist. Die Löslichkeit des Salpeters nimmt mit steigender Temperatur zu; das Sättigungsverhältniss ändert mit der Temperatur, darum ist das erste Augenmerk darauf zu richten, dass die Lösung bei der Temperatur, in welcher der Versuch angestellt wird, gesättigt sei.

Man löst 3 Pfund reinen Salpeter in Wasser, so dass man eine bei 12° Cels. gesättigte Lösung hat. Es ist zu rathen, in derselben etwas überschüssigen Salpeter zu behalten, damit auch bei höherer Temperatur

die Lösung vollständig bleibe. Beim Salpeterprobiren werden immer gleichzeitig 2 Proben gemacht, und zwar werden zweimal 400 Gramm trocknen Rohsalpeters gelöst, jede Portion in ein verschliessbares Gefäss gebracht, mit 500 Kubikcentimetern der reinen Salpeterlösung übergossen, 10 bis 15 Minuten geschüttelt, dann die Lösung auf ein Filter gebracht, noch einmal je 250 Kubikcentimeter reiner Lösung zugegeben und auf gleiche Weise verfahren. Das Filtrirpapier wird auf Fliesspapier ausgebreitet, der darauf befindliche Rohsalpeter abgekratzt und in die Flasche, worin man die Flüssigkeit mit dem Salpeter zusammengebracht hatte, geschüttelt, diese in ein Sandbad gestellt und, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt, getrocknet. Zu dem gefundenen Gewichtsverlust werden noch 2 Prozent zugerechnet, und das gefundene Resultat als der Gehalt an fremden Salzen angesehen. (Durch Filtriren, Schütteln, Verdunstung von Wasser etc. bleibt aus der reinen Lösung etwas Salpeter bei dem zu prüfenden zurück, was etwa 2 Proz. betragen soll.)

Diese Methode verdient keineswegs die ihr gewordene Verbreitung. Wie mehrere theoretische Gründe, und die Unmöglichkeit störende Einflüsse ganz zu beseitigen, erwarten lassen, ist sie ungenau; die Schwankungen, die sich bei Versuchen mit Gemengen von reinem Salpeter und Kochsalz ergeben, betrugen nach *Werther* zuweilen $2\frac{1}{2}$ Prozent.

b) Als eine Modification derselben, die jedoch hauptsächlich nur zur Prüfung auf Beimengung von Natronsalpeter brauchbar ist, kann ein neuerlichst gemachter Vorschlag von *Anthon* angesehen werden. Er bestimmt das spezifische Gewicht einer bei einem bestimmten Temperaturgrade gesättigten Lösung. Die Temperatur, welche er für die passendste hält, ist $13^0 R = 16{,}25^0 C$. Er fand, dass sich sehr bedeutende Dichtigkeitsunterschiede ergeben, wenn reinem Kalisalpeter 1, 2, 3 etc. Prozent Natronsalpeter zugefügt und eine bei der genannten Temperatur gesättigte Lösung daraus dargestellt wird. Die Unterschiede werden aber viel grösser, wenn man auf solche Gemische nur wenig Wasser giesst und Lösungen macht; und zwar empfiehlt *Anthon*, man soll gerade die Hälfte vom Gewicht des Salzes Wasser aufgiessen, fleissig schütteln, durch äusseres Abkühlen oder Erwärmen die rechte Temperatur herstellen und die klare Lösung untersuchen. Es ergiebt sich bei diesem Verfahren der Vortheil, dass man eine Lösung erhält, in welcher verhältnissmässig mehr Natronsalpeter gelöst ist, als dem Prozentgehalt des Gemisches entspricht, da bei dem Verhältniss der festen Salze zum Wasser nicht aller Kalisalpeter gelöst werden kann, aber dessen konzentrirte Lösung im Stande ist allen Natronsalpeter, wenn dessen Menge nicht allzugross (nicht über 47%) ist, aufzulösen, — Die Methode ist also eine aräometrische und wird näher im Anhang: aräometrische Bestimmungsmethoden besprochen werden.

c) In Oestreich ist ein von *Huss* angegebenes Verfahren eingeführt. Die Grundlage desselben ist die mit der Temperaturabnahme erfolgende Abnahme der Löslichkeit des Salpeters in Wasser, oder was dasselbe ist: die früher oder später erfolgende Ausscheidung von starrem Salpeter aus einer Lösung von bekanntem Rohsalpetergehalt, wenn die erwärmte Lösung sich abkühlt. Die Beobachtung des Temperaturgrades, bei welchem die erste Ausscheidung von Krystallen beginnt, wird zur Bestimmung des Gehaltes an reinem Salpeter benutzt. Die unten folgende Tabelle giebt in Viertelgraden der Reaumür'schen Thermometerskale (zwischen 8° und 20°) an, wie gross der Gehalt an reinem Salpeter ist, wenn aus einer (immer durch Umrühren bewegten) Lösung von 100 destillirtem Wasser und 40 Gewichtstheilen (Gramm) Rohsalpeter bei einer gewissen Temperatur das Auskrystallisiren beginnt.

Werther hat diese Methode geprüft, und verwirft sie als ungenaue Resultate gebend. Dieselbe ist aber neuerlichst wieder in Schutz genommen worden von *Toel*, der angiebt, die Methode sei allerdings genau genug, aber nur unter der Voraussetzung gewisser Vorsichtsmassregeln, als welche er nennt 1) Ersetzen des während des Lösens verdunstenden Wassers (Abwägen der 40 Gramm Salpeter und 100 Gramm Wasser von 50°R. sammt Thermometer, Lösen und Wiederwägen, und Zufügen von Wasser, wenn Verlust erfolgte).

2) Entfernen von Staub (Filtriren der nicht ganz bis zum Krystallisationspunkt abgekühlten Flüssigkeit und Benutzen der ersten Hälfte, die durchlief, zur Bestimmung des Krystallisationspunktes).

3) Controliren des Thermometers mit einer ganz reinen Salpeterlösung und Lösungen von Salzgemischen von genau bekanntem Salzgehalt. — Es bedarf weiterer Untersuchung, ob diese Verbesserungen wirklich ausreichen, um dem Verfahren den wünschenswerthen Grad von Sicherheit zu geben. Ein Einwurf gegen dieses Verfahren bleibt immerhin, dass das Sättigungsverhältniss des Salpeters für eine gegebene Temperatur sich durch Zusatz von Kochsalz ändert (d. h. der Salpeter ist in Kochsalzlösung leichter löslich als in reinem Wasser, und krystallisirt also aus kochsalzhaltigen Lösungen später als aus kochsalzfreien). Wenn indessen nicht andere Ungenauigkeiten der Methode anklebten, so wäre diese Störung zu übersehen, weil immer, wenn man den Kochsalzgehalt aus einem Salpeter wegzuschaffen unternimmt, unvermeidlich auch Salpeter mit hinweggeht, so dass die Methode (ihre Richtigkeit sonst vorausgesetzt) doch immer den Gehalt an dem durch Reinigung gewinnbaren reinen Salpeter angäbe.

Temperatur R. Therm.	100 Theile der Auflösung enthalten Salpeter	100 Theile des gepr. Salpeter enthalten an reinem Salpeter	Temperatur R. Therm.	100 Theile der Auflösung enthalten Salpeter	100 Theile des gepr. Salpeter enthalten an reinem Salpeter
+ 8°	22,27	55,7	+ 14,25°	30,00	75
8,25	22,53	56,3	14,50	30,36	75,9
8,50	22,80	57,0	14,75	30,72	76,8
8,75	23,08	57,7	15	31,09	77,7
9	23,36	58,4	15,25	31,46	78,6
9,25	23,64	59,1	15,50	31,83	79,6
9,50	23,92	59,8	15,75	32,21	80,5
9,75	24,21	60,5	16	32,59	81,5
10	24,51	61,3	16,25	32,97	82,4
10,25	24,81	62	16,50	33,36	83,4
10,50	25,12	62,8	16,75	33,75	84,4
10,75	25,41	63,5	17	34,15	85,4
11	25,71	64,3	17,25	34,55	86,4
11,25	26,02	65	17,50	34,90	87,4
11,50	26,32	65,8	17,75	35,38	88,4
11,75	26,64	66,6	18	35,81	89,5
12	26,96	67,4	18,25	36,25	90,6
12,25	27,28	68,2	18,50	36,70	91,7
12,50	27,61	69	18,75	37,15	92,9
12,75	27,94	69,8	19	37,61	94
13	28,27	70,7	19,25	38,08	95,2
13,25	28,61	71,5	19,50	38,55	96,4
13,50	28,95	72,4	19,75	39,03	97,6
13,75	29,30	73,2	20	39,51	98,8
14	29,65	74,1	20,25	40	100

d) Ein schnell förderndes, keineswegs aber genaues Verfahren ist das von *G. Schwarz* in Schweden eingeführte. Es ist Thatsache, dass der Salpeter nach dem Schmelzen und Erstarrenlassen einen strahligen Bruch hat; der Bruch ist um so mehr grobstrahlig, je reiner der Salpeter ist. Zusätze von Kochsalz bis zu 2½ Proz. nehmen ihm das strahlige Gefüge beinahe ganz; allein die Abstufungen vom grobstrahligen bis zum dichten Gefüge sind so wenig charakteristisch, dass es unmöglich ist, eine zuverlässige Angabe über den ihnen proportionalen Kochsalzgehalt zu machen, und schon ganz geringe Kochsalzmengen wirken so sehr ein, dass ein Rohsalpeter, der auch nicht diese Probe hält, dennoch vielleicht nicht eine geringe Sorte ist.

e) Es wird auch die Eigenschaft des Natronsalpeters, Feuchtigkeit anzuziehen, benutzt zur Erkennung desselben sowohl als zu dessen annähernder Mengebestimmung. Während reiner Kalisalpeter unter einer Glocke, unter welcher auch eine Schale mit Wasser sich befand, 14 Tage ohne Feuchtigkeit anzuziehen sich erhielt, hatte ein Zusatz von
0,5; 1, 3, 5, 10 Proz. Natronsalpeter in 14 Tagen eine Zunahme von
2,5; 4, 10, 12, 19 Proz. Feuchtigkeit ergeben.

Diese kleine Tabelle kann benutzt werden, um einen etwaigen Natronsalpetergehalt des Rohsalpeters zu schätzen.

Die chemischen Prüfungsmethoden.

a) Diejenige von *Gay Lussac* besteht darin, dass von dem fraglichen Salpeter eine abgewogene Probe mit ¼ gepulverter Holzkohle und 4 Theilen Kochsalz (diess, damit die Einwirkung von Salpeter auf die Kohle nicht so heftig sei) gemengt und in einem eisernen Löffel geschmolzen werden. Das Kochsalz bleibt unverändert, das salpetersaure Kali wird aber in kohlensaures umgewandelt. Es wird mit heissem Wasser gelöst und die Lösung alkalimetrisch geprüft (siehe B. Alkalimetrie in diesem Kapitel). Je mehr man kohlensaures Kali findet, um so mehr reinen Salpeter hielt die Probe. Abgesehen von der Erforderniss einiger Geläufigkeit trifft diese Methode der Mangel, dass das salpetersaure Natron als Kalisalpeter in das Resultat kommt.

b) Man hat vorgeschlagen: die Güte des Salpeters durch Bestimmen des Salpetersäuregehaltes zu messen. Diess geschieht nach einem Verfahren, dessen Grundlage von *Pelouze* gegeben, das von *Mohr* und *Fresenius* aber wesentlich verbessert wurde, welches jedoch nach *Abel* und *Bloxam* keineswegs durchaus übereinstimmende Resultate liefert. Dasselbe ist angegeben in Kap. VI. Salpetersäure.

Die Pelouze'sche Methode hat ausserdem mit der Gay Lussac'schen den gemeinschaftlichen Mangel, dass sie nur geeignet ist, die Menge der Salpetersäure zu finden, aber keine Rücksicht nimmt auf die Basis, dass also der Salpeter mit Natronsalpeter verfälscht sein kann, ohne dass die Methode darüber Aufschluss giebt.

c) Vorzuziehen ist, dass man die Mengebestimmung der zufällig oder absichtlich dem (Roh-) Salpeter beigemengten Verunreinigungen vornehme.

Diess lässt sich in nachfolgender, ziemlich einfacher Weise ausführen.

In allen Prüfungen sind Proben aus verschiedenen Stellen der ganzen Masse zu ziehen, zu zerreiben und zu mengen; dann wird vorgenommen

1) Abwägen von 5—10 Gramm des Pulvers, Erhitzen auf 12° C. im Luftbade (Kap. 1.), mehrmaliges Wägen bis kein Gewichtsverlust mehr statt findet. Notiren des Verlustes, Umrechnen in Prozente und Eintragen in die Zusammenstellung der Analyse als Feuchtigkeit.

2) Lösen des getrockneten Pulvers in destillirtem Wasser, Filtriren durch ein vorher getrocknetes und gewogenes Filter, Auswaschen mit heissem Wasser, Trocknen im Luftbad bei 120° C., Wägen des Rückstandes. Er kann aus Thon, Sand, Verpackungsmaterial, Eisenoxyd u. s. w. bestehen und nach *Werther* im ostindischen Salpeter bis zu 5% betragen.

3) Die Lösung wird genau auf 500 C.C. verdünnt, oder wenn sie mit dem Auswaschwasser mehr als diess Maass beträgt, eingedampft, abgekühlt und in einem Messzylinder durch Wasserzusatz auf diess Volumen gebracht.

Es werden nun einzelne genau abgemessene Theile der Flüssigkeit etwa 100 C.C. zu den nachfolgenden Bestimmungen genommen und das Resultat derselben mit 5 multiplizirt.

4) Das Chlor wird volumetrisch bestimmt wie Kap. VI. Chlorwasserstoffsäure angegeben. In die Analyse wird es eingeführt als Chlornatrium.

5) Schwefelsäure (falls diese durch die qualitative Probe nachgewiesen werden konnte) lässt sich nach der volumetrischen Methode bestimmen, die ebenfalls Kap. VI. Schwefelsäure angegeben ist.

6) Kalkerde ist zu bestimmen nach der in Kap. VIII. bei Kalkerde angegebenen volumetrischen Methode, und als salpetersaure Kalkerde in Rechnung zu bringen.

7) Bittererde (wenn sie durch qualitative Analyse nachgewiesen werden konnte) nach der Methode, die im gleichen Kapitel bei Magnesiaverbindungen angegeben ist; sie wird als salpetersaure Magnesia in die Zusammenstellung der Resultate eingereiht.

8) Was übrig bleibt von der anfänglich genommenen Menge Rohsalpeter, nachdem alle die genannten und bestimmten Bestandtheile abgezogen sind, wird als salpetersaures Kali angenommen.

Hierbei ist freilich eine Verfälschung mit Natronsalpeter nicht vorgesehen. Im ostindischen Salpeter kommen Zusätze dieser Art, nach verschiedenen zuverlässigen Berichten nicht vor, wenn sie nicht im Zwischenhandel dazu gebracht werden. Hält man nach den in der qualitativen Analyse gesammelten Indicien für nöthig die Menge des Natronsalpeters zu bestimmen, so wird man je nach dem Grade der gewünschten Genauigkeit eine der obigen empirischen Methoden (namentlich die *b, c, e*) in Anwendung nehmen, oder, was allein genaue Resultate liefert, es ist das Verfahren einzuhalten, das unten in diesem Kapitel (unter Natronbestimmung) angegeben ist.

Unter gewissen Umständen können die von *Werther* gewonnenen Erfahrungen zur Vereinfachung der Untersuchung zu Nutzen gezogen werden.

1) Er fand in sehr vielen Proben von Rohsalpeter, dass das Verhältniss des Chlornatriums zum Chlorkalium $= \frac{1}{3}$ Chlornatrium : $\frac{2}{3}$ Chlorkalium sei, und berechnet die Metalle nach diesem Verhältniss aus der Chlormenge.

2) Im ostindischen Salpeter wenigstens ist wichtiger, den Gehalt an alkalischen Erden zu bestimmen, als die Schwefelsäure, die in sehr geringer Menge vorhanden ist. In den meisten Fällen ist der Bittererde-

gehalt nahezu eben so gross als der Kalkerdegehalt, und der Fehler ist in der Regel nicht sehr gross, wenn man beide zusammen bestimmt und die Hälfte als Magnesia, die andere als Kalkerde berechnet.

7. **Jodkalium** muss weiss, farblos, vollständig in Wasser und Weingeist löslich sein, darf nicht zu stark Curcuma röthen, und nur an sehr feuchter Luft zerfliessen.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen und Verfälschungen.

1) Mit einer Säure, verdünnter Schwefelsäure übergossen: Aufbrausen, daneben alkalische Reaktion — kohlensaures Kali.

2) Versetzen der Lösung mit wenig Stärkmehlkleister und etwas verdünnter Schwefelsäure: blaue Färbung des Kleisters — jodsaures Salz.

3) Versetzen der Lösung mit verdünnter Salzsäure und Chlorbaryum: weisser unlöslicher Niederschlag — schwefelsaure Salze.

4) Versetzen der Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd, Sammeln und Auswaschen des Niederschlags: Er löst sich in Aetzammoniak und wird daraus durch verdünnte Schwefelsäure gefällt, und ist weiss — Chlorkalium und Chlornatrium.

5) Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure in einem Reagenzzylinder, Darüberhalten eines mit Bleizuckerlösung befeuchteten Papierstreifs: Bräunung — Schwefelwasserstoff von Schwefelkalimetallen. (Zusatz von ganz wenig Zinnchlorür giebt eine Bräunung bei Gehalt von Schwefelkalium oder Schwefelnatrium.)

Die Bestimmung des Jodkaliums — beziehungsweise dessen Jodgehaltes siehe bei Jod Kap. V.

8. **Cyankalium.** Frisch geruchlos, feuchtgeworden nach Blausäure riechend, reagirt alkalisch, farblos, in Wasser leicht löslich, die Lösung zersetzt sich bald; in starkem Weingeist wenig löslich, in schwächerem mehr.

Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen.

1) Versetzen mit wasserhaltigem Weingeist: Rückstand in Wasser löslich, mit Säuren brausend — kohlensaures Alkali.

2) Versetzen mit Bleizuckerlösung: Niederschlag schmutzig braun — Schwefelkalium oder Natrium.

3) Ansäuern mit Salzsäure, Zusatz von Chlorbaryum: Niederschlag unlöslich in Wasser und Säuren — Schwefelsaure Salze.

4) Mengen des festen Salzes mit wenig reinem salpetersaurem Ammoniak mit der 3fachen Menge kohlensaurem Ammoniak, Erhitzen im Porzellantiegel bis zum ruhigen Fliessen, Lösen in Wasser, Versetzen

der Lösung mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd: weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag — Chlorkalium oder Chlornatrium.

5) Lösen, Versetzen mit Salzsäure und Kupferchlorür: Niederschlag nicht rein weiss sondern röthlich — Blutlaugensalz.

6) Versetzen mit Eisenvitriol (frei von Eisenoxydsalz): Niederschlag blau, nicht röthlich, nicht in Ueberschuss von Cyankalium löslich — Blutlaugensalz.

7) Versetzen mit Salzsäure und Eisenchlorid: rothe Färbung — Schwefelcyankalium (Rhodankalium).

8) Sättigen mit Salzsäure, Abdampfen und Wiederauflösen in Wasser: unlöslicher Rückstand — Kieselsäure (näher zu prüfen).

9) Lösen in Weingeist von 0,84 spez. Gewicht, Versetzen der Lösung mit Salzsäure: Brausen — cyansaures Kali.

10) Erhitzen in einem Porzellantiegel bis zum Glühen: Schwärzung — Andeutung von ameisensaurem Kali.

9. **Kleesaures Kali,** *a*) neutrales. Die Lösung soll nicht Lacmus röthen; im Uebrigen siehe:

b) Doppelt kleesaures Kali (Kleesalz, Sauerkleesalz) soll nicht durch Erhitzung und nicht durch Versetzen mit Vitriolöl geschwärzt werden (würde Weinstein, der zuweilen zur Verfälschung dient, oder eine andere organischsaure Verbindung andeuten). Wenn von zwei gleichen Theilen des Salzes der eine bis zur Zerstörung aller Kleesäure in einem Platintiegel geglüht, dann gelöst, und zur Lösung der andre Theil ebenfalls im gelösten Zustand gesetzt wird, so muss das entstandene Gemisch neutral sein. Ist es sauer, so verräth diess (wenn nicht andere Säuren beigemengt gefunden wurden) vierfach kleesaures Kali.

Auf Schwefelsäure und Chlor wird geprüft, wie bei kohlensaurem Kali angegeben.

c) Vierfach kleesaures Kali soll sich wie das vorige verhalten, mit dem Unterschied, dass 3 Theile geglüht, gelöst und mit Lösung von einem Theil unzersetzten Salzes gemengt eine neutrale Lösung geben sollen.

10. **Weinsaures Kali,** *a*) neutrales, soll weiss von Farbe und in seinem gleichen Gewicht Wasser von gewöhnlicher Temperatur löslich sein. Die Lösung darf nicht auf blaues Lacmuspapier reagiren (keinen Weinstein enthalten).

Die Nachweisung von Schwefelsäure und Salzsäure oder ihren Salzen geschieht, wie bei dem kohlensauren Kali oben angegeben worden.

Ferner setzt man Schwefelwasserstoff der vorher etwas angesäuerten von abgeschiedenem Weinstein abgegossenen Flüssigkeit zu: Färbung oder Fällung — Metalle: Kupfer, Zinn, Blei (näher zu prüfen).

b) Doppelt weinsaures Kali (Weinstein, cremor tartari, Weinsteinrahm) löst sich in kaltem Wasser schwer, auch in heissem schwerer als das vorhergehende Salz; ist wie dieses auf Chlor- und Schwefelsäureverbindungen und Metalle zu prüfen. Ein blankes Stück Eisendraht darf, in die Lösung gestellt, nicht roth werden (Kupfer). Auch der gereinigte enthält oft weinsauren Kalk, erkennbar durch Zusatz von Kleesalz, das Trübung erzeugt.

c) Der rohe Weinstein soll nach dem Glühen einen Rückstand lassen, aus welchem heisses Wasser kohlensaures Kali auszieht, das getrocknet ungefähr 30 Proz. vom Gewicht des Weinsteins beträgt.

11. **Chromsaures Kali**, siehe bei Chromverbindungen.

Erkannt werden die Kaliverbindungen an nachfolgendem Verhalten:

Die löslichen Salze geben, wenn sie nicht zu sehr verdünnt sind, mit Platinchlorid gelbe Niederschläge von Kaliumplatinchlorid, mit Weinsäure weisse körnige Niederschläge von Weinstein. Sie färben die Flamme des Löthrohrs, wenn nicht Natronsalze beigemischt sind, violett.

Die Bestimmung der Kalisalze siehe am Schluss des Kapitels.

§ 40. **Natron** und seine Verbindungen.

1. **Kohlensaures Natron,** *a*) einfaches (Soda). Rohe künstliche Soda (black ash) kommt nicht in den Handel. Soll sie zu Fabrikationszwecken untersucht werden, so ist zu beachten, dass sie gut verschlossen bleibe, da das beigemengte Schwefelcalcium sich oxydirt und schwefelsaure Kalkerde bildet, welche sich in schwefelsaures Natron und kohlensaure Kalkerde umsetzt, so dass sich der Gehalt an dem eigentlich den Werth ausmachenden Bestandtheil stark vermindern kann. Die zwei Sodasorten des Handels sind das sogenannte Sodasalz, welches beinahe wasserfrei sein soll, und die krystallisirte Soda, die ungefähr 63 Proz. Wasser enthält.

Nachweisung der gewöhnlichen von der Darstellungsart ableitbaren Verunreinigungen.

1) Zusatz von Salzsäure: Geruch nach schwefliger Säure und nach einiger Zeit Trübung von Schwefel — unterschwefligsaures Natron.

2) Uebersättigen der Lösung mit Salzsäure und Zusatz von Chlorbaryum: weisser Niederschlag — schwefelsaures Natron.

3) Versetzen einer mit Salpetersäure übersättigten Lösung mit Silbersolution: weisser in Ammoniak löslicher Niederschlag — Kochsalz.

4) Zusatz eines Eisenoxydoxydulsalzes (z. B. Eisenvitriol, der an der Luft gelegen) und nachher Salzsäure: blaue oder grüne Färbung — Cyaneisennatrium.

5) Uebersättigen mit Salzsäure und Zusatz von Platinchlorid: gelber Niederschlag — Kalisalze.

6) Aetznatron ist, wie bei Potasche für Auffindung des Aetzkali angegeben worden, zu suchen.

7) Kohlensaure Kalkerde und (seltener) Bittererde, in zwar nur geringer Menge darin vorkommend, werden schwer durch Auflösen nachgewiesen, weil sie in der Lösung der Soda etwas löslich sind. Kleesäure giebt durch eine Fällung den Kalk zu erkennen.

In der käuflichen Soda sind gewöhnlich die meisten dieser Verunreinigungen zu treffen; das unter dem Namen kohlensaures Natron (Natron carbonicum) käufliche Salz soll frei von denselben sein, ebenso das

b) Doppelt kohlensaure Natron. Dieses soll neben der Abwesenheit der in der Soda zu treffenden Verunreinigungen frei sein von einfach oder anderthalb kohlensaurem Natron, darf desshalb nicht Curcumapapier bräunen, und mit einer verdünnten Lösung von Quecksilberchlorid (Aetzsublimat) höchstens eine Trübung, mit konzentrirter einen anfangs weissen, erst allmälig rothbraun werdenden Niederschlag erzeugen; das einfach oder anderthalb kohlensaure Natron bewirken damit sogleich einen röthlich-braunen Niederschlag.

2. **Aetznatron** kommt jetzt ziemlich häufig in den Handel. Das direkt aus Soda-Rohlaugen dargestellte, welches namentlich in England vielfach verkauft und gebraucht wird, kann alle Verunreinigungen der Rohsoda enthalten. Die Prüfung auf unterschwefligsaures und schwefelsaures Natron, sowie auf Chlornatrium kann auf dieselbe Weise geschehen, wie bei Soda angegeben ist. Ausserdem ist zu prüfen:

1) Durch Zusatz von Salzsäure: es erfolgt Brausen — kohlensaures Natron; oder 2) wenn das sich entwickelnde Gas einen mit Bleizucker getränkten Papierstreifen, den man darein hält, bräunt — Schwefelnatrium.

Die Gehaltsbestimmung von Soda, kohlensaurem Natron und Aetznatron siehe in diesem Kapitel C. Alkalimetrie; über die Gehaltsprüfung flüssiger Laugen auch Anhang: aräometrische Prüfungsmethoden.

3. **Boraxsaures Natron**, Borax, soll schön weiss, nicht gelblich sein und schwach alkalisch schmecken.

1) Versetzen mit Schwefelsäure und Indigolösung: Entfärbung — salpetersaures Natron.

2) Versetzen mit kohlensaurem Natron: weisse Fällung — alkalische Erden (näher zu prüfen).

3) Versetzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd: weisse Fällung — Chlornatrium.

4) Versetzen mit Salpetersäure und Chlorbaryum: weisser Niederschlag — schwefelsaures Natron.

5) Zusatz von molybdänsaurem Ammoniak und Salpetersäure: gelber Niederschlag — phosphorsaures Natron (soll in England bis zu 20% im Borax gefunden worden sein).

Das Verfahren zur Gehaltsbestimmung des Borax ist bei Alkalimetrie angegeben.

4. **Phosphorsaures Natron** soll farblos sein, und seine Lösung darf nicht Curcumapapier bräunen und mit Säuren nicht brausen. — Auf Kochsalz und schwefelsaures Natron wie das vorangehende Salz zu prüfen.

Es kommt ein »sel de boue«, welches ein unreines phosphorsaures Natron ist, im Handel vor, das Kalksalze, salzsaure und schwefelsaure Verbindungen enthält; es soll aber wenigstens frei von kohlensaurem Natron sein, also auf Curcuma nicht reagiren und mit Säuren versetzt nicht brausen.

5. **Schwefelsaures Natron.** Das einfache, krystallisirte (Glaubersalz) soll farblos, leicht und vollkommen löslich sein, die Lösung soll nicht (wenigstens nicht stark) sauer reagiren und durch Zusatz von kohlensaurem Kali nicht getrübt werden (alkalische Erden, Bittersalz), sie soll sich durch salpetersaures Silberoxyd nicht trüben (Kochsalz), mit Schwefelwasserstoff sich nicht verändern (Metallsalze) und mit Aetzkali gerieben kein Ammoniak entwickeln. Der Wassergehalt, 55 Proz. betragend, kann durch Verwittern an trockner Luft verloren gehen.

6. **Unterschwefligsaures Natron** soll farblos, luftbeständig sein (schwefligsaures Natron zerfällt an der Luft allmälig), sich in Wasser leicht, in Weingeist nicht auflösen, und nicht alkalisch reagiren. Die Lösung soll Jod aufnehmen, ohne dadurch gefärbt zu werden und ohne Schwefel auszuscheiden (was die Gegenwart schwefligsauren Natrons oder von Schwefelnatrium anzeigte). Bleizuckerlösung soll einen Anfangs weissen, erst nach einiger Zeit braun werdenden Niederschlag hervorbringen; ist derselbe sogleich braun, so verräth diess Schwefelnatrium oder Schwefelwasserstoff.

7. **Salpetersaures Natron** (Chilisalpeter) soll farblos, durchsichtig, in Wasser leicht und vollkommen löslich sein; die Lösung soll neutral sein, die des gewöhnlichen käuflichen trübt in der Regel salpetersaure Silberoxydlösung, da es selten kochsalzfrei ist (der Kochsalzgehalt darf jedoch nicht 2 Proz. übersteigen). Die Lösung soll nicht durch Chlorbaryumlösung getrübt werden (schwefelsaure Salze). Wird das Salz mit möglichst wenig Wasser gelöst, ein Glas mit Glasstöpsel halb damit angefüllt, einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt und zwischen den Stopfer ein Streifen Papier, der in Stärkekleister getaucht worden, eingeklemmt und einige Zeit (am besten im Dunkeln) stehen gelassen, und färbt sich dabei der Kleister bläulich, so beweist das Jodgehalt (wichtig für die Reinheit der Salpetersäure, die daraus dargestellt wird).

8. **Unterchlorigsaures Natron** (Bleichlauge, eau de Javelle) enthält gewöhnlich die Verunreinigungen der Soda, zuweilen, von der Darstellung herrührend, etwas Kalksalze (nachweisbar mit Kleesalzlösung, die einen Niederschlag erzeugt).

Weniger erheblich ist die Nachweisung solcher Beimengungen als die Gehaltsbestimmung an dem wirksamen Chlor, was auf ähnliche Art, wie bei der Chlorkalkbestimmung, geschieht, woselbst nachzusehen ist, Kap. XVI.

9. **Chlornatrium** (Kochsalz, Steinsalz, Seesalz) soll weiss, luftbeständig und in Wasser vollkommen löslich sein. Chlorbaryum darf keinen Niederschlag hervorbringen (schwefelsaure Salze), desgleichen nicht kohlensaures Natron (Kalk- und Bittererdesalze) (diese Verunreinigungen sind indess beinahe in jedem Kochsalz zu finden, sie dürfen jedoch nicht zu viel betragen); ebenso nicht die Lösung des Blutlaugensalzes (Eisen) und nicht Schwefelwasserstoff (Metalle — Kupfer). Es soll mit Schwefelsäure versetzt ein Stärkkleisterpapier damit auf ähnliche Weise zusammengebracht, wie beim salpetersauren Natron angegeben, nicht bläuen — frei von Jod sein.

Der Gypsgehalt lässt sich nach Lassaigne bestimmen, indem man eine abgewogene Kochsalzmenge mit einem gesättigten Gypswasser (Gypspulver längere Zeit bei etwa 20⁰ Cels. mit destillirtem Wasser unter öfterem Schütteln stehen gelassen) auf einem Filter übergiesst, und so lange von dem Gypswasser zugiesst, bis alles Kochsalz gelöst und aus dem Filter entfernt ist. Der Gyps bleibt zurück und kann durch Trocknen und Abwägen bestimmt werden. Genauer und schneller ausgeführt ist jedenfalls die Kalkbestimmung durch Titriranalyse (siehe Kalksalze) und Berechnung der schwefelsauren Kalkerde.

Zu technischer Untersuchung können auch Soolen d. h. Kochsalzwasser kommen, deren chemische Prüfung ganz wie die des Kochsalzes vorzunehmen ist. Die Gehaltsbestimmung derselben geschieht in der Regel mittelst des Aräometers, siehe Anhang: aräometrische Bestimmungsmethoden.

Erkennen lassen sich die Natronsalze durch folgende Mittel:

Die gelösten Natronsalze werden nicht durch kohlensaures Ammoniak gefällt, geben keinen Niederschlag durch Chlorplatin und Weingeist wie die Kalisalze; dagegen bringt metantimonsaures Kali darin, wenn sie nicht sauer und nicht zu sehr verdünnt sind, eine Fällung hervor. Sie ertheilen der äussern Löthrohr- oder Weingeistflamme eine intensiv gelbe Färbung.

§ 41. **Ammoniumverbindungen.**

1. **Ammoniak** (Salmiakgeist, Aetzammoniak) soll eine wasserhelle Flüssigkeit sein, nicht brenzlich riechen und sich vollständig, wenn

sie auf ein reines Uhrglas getröpfelt und erwärmt wird, verflüchtigen. Sie soll stark nach Ammoniak riechen und Curcuma bräunen.

Zur Nachweisung der gewöhnlichen Verunreinigungen dienen:

1) Zusatz von Kalkwasser: weisser Niederschlag — kohlensaures Ammoniumoxyd.

2) Zusatz von Kleesäure: weisser Niederschlag — Kalksalze.

3) Zusatz von Salzsäure und Chlorbaryum: weisser Niederschlag — schwefelsaure Salze.

4) Versetzen mit Salpetersäure und salpetersaurem Silberoxyd: weisser Niederschlag, nach Zusatz von Ammoniak wieder löslich — Chlorammonium oder Chlorcalcium.

5) Zusatz von Schwefelwasserstoff: Trübung — Metalle (näher zu prüfen durch Versetzen mit Schwefelsäure zur Sättigung und Abdampfen: weisser Niederschlag — Blei; Einstellen eines Eisenstabes in die abgedampfte etwas angesäuerte Lösung: rother metallischer Ueberzug — Kupfer).

Uebrigens ist ein Aetzammoniak zu technischen Zwecken desswegen noch nicht zu verwerfen, wenn sich darin diese, theilweise von dem Wasser, worin das Gas aufgefangen worden, theilweise von den Ingredienzien der Darstellung herkommenden Beimengungen in kleinerem Maasse vorfinden. Ueber seine Gehaltsbestimmung an Ammoniakgas siehe C. dieses Kapitels Alkalimetrie, und Anhang: aräometrische Bestimmungsmethoden.

2. **Kohlensaures Ammoniak** (flüchtiges Laugensalz), anderthalb kohlensaures Ammoniak, soll farblos, leicht löslich in Wasser und auf Platinblech erhitzt vollkommen flüchtig sein, stark nach Ammoniak riechen und Curcuma bräunen. Oft ist es mit einem weisslichen Pulver überzogen, das schwächer Curcuma bräunt und weniger kräftigen Ammoniakgeruch hat. Diess ist das durch unvollständigen Verschluss beim Aufbewahren entstandene doppelt kohlensaure Ammoniak.

Es ist, wie das Aetzammoniak auf Schwefelsäure- und Salzsäuregehalt, auf nicht flüchtige Beimengungen: auf Kalk und namentlich Metalle zu prüfen, da es zuweilen Blei enthält. Unterschwefligsaures Ammoniak wird erkannt durch Versetzen mit Essigsäure und salpetersaurem Silberoxyd, es erfolgt ein weisser sich bald schwärzender Niederschlag.

3. **Chlorammonium** (salzsaures Ammoniak, Salmiak): Ein farbloses, weisses, geruchloses, nicht Feuchtigkeit anziehendes, weder auf Curcuma noch Lacmus reagirendes, leicht lösliches Salz, das in der Hitze vollkommen flüchtig sein muss. Wie die vorigen ist dasselbe zu prüfen auf nicht flüchtige Beimengungen und Metallgehalt. Alle vorkommenden Verunreinigungen und Verfälschungen treten mehr bei

dem pulvrigen als bei dem in sublimirten Stücken dargestellten Salmiak auf.

Chemische Erkennungsmittel der Ammoniumverbindungen sind:

Die Ammoniumverbindungen geben mit Kalihydrat oder Kalkhydrat zusammengebracht, schon bei gewöhnlicher Temperatur, mehr aber beim Erhitzen stechend riechende Dämpfe von Ammoniak, die in der Nähe eines mit Salzsäure befeuchteten Glasstabes als weisse Nebel erscheinen. Ihre Lösungen mit Weingeist versetzt geben gelbe Niederschläge auf Zusatz von Chlorplatin, aus welchen nach dem Trocknen durch Erhitzung weisse Salmiakdämpfe sich abscheiden.

B. Bestimmung und Trennung der alkalischen Basen von einander und von andern Basen.

§ 42. 1. **Das Ammoniumoxyd.**

Da das Ammoniak eine flüchtige Base ist und während alle andern unorganischen Basen entweder nicht flüchtig oder doch nicht bei der niedrigen Temperatur wie das Ammoniak flüchtig sind, kann diese Eigenschaft desselben als das allgemeinste Mittel zur Trennung von anderen Basen angesehen werden. Es lässt sich natürlich nicht anwenden in den Fällen, wo Ammoniak mit organischen Basen von einem niedrigen Siedepunkt gemischt ist. Diese sind indess nicht häufig und namentlich möchten sie in technischen Untersuchungen selten vorkommen.

Die Bestimmungsmethoden des Ammoniaks, die sich auf seine Flüchtigkeit und die mehrerer seiner Salze gründen, folgen zwei verschiedenen Prinzipien. Entweder wird die Base selbst bestimmt, oder aus dem Verlust nach dem Austreiben ihre Menge berechnet.

a) Direkte Ammoniakbestimmung.

In dem Kapitel von der organischen Elementaranalyse, wo es sich um eine Methode den Stickstoff organischer Körper zu bestimmen handelt, ist ein Verfahren angegeben, welches sich auch auf alle Ammoniumverbindungen anwenden lässt. Das nachfolgend beschriebene ist als eine Vereinfachung, die zu technischen Zwecken hinreichend genaue Resultate liefert, anzusehen.

Es wird von dem Salzgemisch, das untersucht werden soll, 1—2 Gramm abgewogen, und mit etwas destillirtem Wasser übergossen in die kleinere etwa $^1/_2$ Liter haltende Flasche des Apparates Fig. 31 (s. Seite 91) gebracht. Der auf derselben sitzende Kork ist doppelt durchbohrt, *d* ist eine nicht calibrirte Pipette, an deren oberem Ende ein starker Quetschhahn angebracht ist. Diese Pipette ist mit einer hinreichenden Menge Aetzkalilauge gefüllt. In die andere Durchbohrung des Korks passt ein

doppelt gebogenes Gasentwicklungsrohr, dessen mittlerer Theil gegen die grössere Flasche, die als Vorlage dient, geneigt ist. Die grössere etwa 1 Liter Wasser haltende Flasche hat ebenfalls einen doppelt durchbohrten Kork, eine Durchbohrung für das Gasentwicklungsrohr, die andere für die Röhre *c*. Diese ist mit groben Glassplittern, die mit Wasser befeuchtet sind, gefüllt, und über diesen liegt ein Stückchen gerötheten Lacmuspapiers. In der Flasche selbst befindet sich eine genau abgewogene Menge Normalsalpetersäure oder Normalkleesäure (siehe Kap. II.), jedenfalls mehr, als ausreicht um das Ammoniak zu sättigen, das in dem Salzgemisch vorkommt, und dazu einige Tropfen Lacmustinktur. Nachdem der Apparat gehörig dicht zusammengestellt ist, lässt man durch Oeffnen des Quetschhahns über *d* die Kalilauge in die Flasche laufen und erwärmt dieselbe durch die darunter befindliche Weingeistflamme. Das Gasentwicklungsrohr mündet nicht unter sondern dicht über dem Niveau der Normalsäure. Man kocht mit der Vorsicht, dass die Flüssigkeit in der kleinen Flasche nicht zu sehr steige, und dass das Ammoniak nicht allzu rasch ausgetrieben werde. Die Normalsäure wird durch die aus dem Entwicklungsrohr einfallenden Tropfen blau und durch Umschütteln wieder roth; so lange Letzteres geschieht, ist genug Säure vorhanden, fehlte es daran, so könnte man durch das Rohr *c*, das aber mit Wasser gut nachgespühlt werden müsste, eine neue gemessene Menge Säure eingiessen. Man kocht langsam und so lange, bis die einfallenden Tropfen nicht mehr bläuen, unterbricht das Kochen sodann einige Zeit und fährt zuletzt noch etwa 5 Minuten lang damit fort, um auf diese Weise dem Ammoniak, das sich etwa in der Vorlage angesammelt hat, hinlänglich Gelegenheit zur Absorption zu geben. *Fr. Mohr*, welcher diesen Apparat empfiehlt, versichert, dass bei einigermassen sorgfältiger Leitung des Feuers keine Spur Ammoniak durch das Rohr *c* entweiche, was sich an dem Rothbleiben des darin liegenden Lacmuspapierstreifens erkennen lasse. Ist die Austreibung des Ammoniaks vollendet, so lässt man, ehe man öffnet, etwa eine Stunde stehen, und titrirt die noch immer geröthete Normalsäure mittelst Normalalkali in der bei Acidimetrie angegebenen Weise, und berechnet das Ammoniak nach Vorschrift, wie sie in diesem Kapitel C. Alkalimetrie mitgetheilt ist.

b) Trennung und indirekte Bestimmung des Ammoniaks und seiner Salze aus dem Verlust beim Erhitzen der Mischungen oder Gemenge.

Es giebt häufig Fälle, dass Ammoniumsalze mit andern Salzen, die nicht flüchtig sind, gemengt vorkommen; namentlich von den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden lassen sich die Ammoniumsalze durch Verflüchtigung trennen und der Menge nach bestimmen. Hierbei muss aber vorausgesetzt werden, dass die Säure des Ammoniumsalzes ebenfalls flüchtig sei, dass also auch das ganze Salz sich verflüchtige, und

dass die Verbindung doch so viel Beständigkeit habe, dass sie sich bei 100° Cels. vollkommen austrocknen lasse. Am besten geeignet sind zu diesem Verfahren die Chlorverbindungen. Man trocknet dieselben in dem Luftbade bei wenig über 100° C. so lange aus, bis kein Gewichtsverlust mehr erfolgt, bringt sie sorgfältig in einen Platintiegel, erhitzt langsam steigend zum schwachen Glühen längere Zeit, lässt erkalten und bestimmt das Gewicht wieder. Der Verlust ist Chlorammonium.

Hat man schwefelsaure Salze, so lässt sich bei einiger Vorsicht das gleiche Verfahren anwenden. Man muss sehr langsam erhitzen um das Umherspritzen der Salze zu vermeiden, und fliesst die Masse ruhig ohne noch Ammoniumsalzdämpfe auszustossen, so lässt man etwas erkalten, wirft einige Körnchen kohlensauren Ammoniak darauf und erhitzt aufs Neue. Dadurch wird Schwefelsäure, die leicht als doppelt schwefelsaures Salz zurückbleibt, mit Ammoniak verbunden entfernt. Der Rückstand wird wie die Chlorverbindungen gewogen und muss nach dem Befeuchten neutral reagiren. Der Glühverlust ist als schwefelsaures Ammoniak in Rechnung zu bringen.

2. **Kali** und **Natron**.

Die meisten Verbindungen der Alkalien sind in Wasser oder doch in Säuren löslich. Es kommen die Alkalien freilich auch in Mineralien und Kunstprodukten (Glas) vor, die weder in Wasser noch in Säuren löslich sind. Die Ueberführung dieser Substanzen in löslichen Zustand geht am vollständigsten vor sich durch feines Reiben, Schlämmen, Trocknen und Abwägen des Pulvers und Uebergiessen mit kleinen Portionen starker Fluorwasserstoffsäure bis zur Consistenz eines dünnen Breies in einer geräumigen Platinschale unter öfterem Umrühren mit einem Platinspatel, Bedecktlassen während einiger Zeit, Zusetzen englischer Schwefelsäure, Abdampfen zur Trockne, Befeuchten und Digeriren mit Salzsäure, Verdünnen mit Wasser und Filtriren. Die Arbeit ist nicht ganz leicht; es geschieht oft, dass unzersetztes Silicat zurückbleibt. Auch bedarf es zweckmässiger Apparate zur Darstellung der Flusssäure; indess ist diese Methode doch viel einfacher und sicherer als das Aufschliessen in Glühhitze unter Zusatz einer alkalischen oder alkalisch-erdigen Base. In dem Falle, dass man die Alkalien auf diese Weise in den löslichen Zustand überführen will, schmilzt man eine Portion der Substanz mit kohlensaurem Alkali auf die Weise, wie bei den alkalischen Erden Kap. VIII. B. angegeben, um die Kieselsäure und die nicht alkalischen Basen zu bestimmen. Einen andern Theil schmilzt man mit kohlensaurem Baryt innigst gemengt in starker Hitze, lässt erkalten, löst in mit Wasser verdünnter Salzsäure, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne ein, befeuchtet den Rückstand wieder mit Salzsäure, verdünnt mit Wasser und filtrirt. Der mit Wasser ausgewaschene Filterrückstand ist sorgfältig auf unzersetzte Silicate zu untersuchen. Er wird

getrocknet gewogen in eine Platin- oder Silberschale gebracht, mit einer nicht zu sehr konzentrirten Lösung von kohlensaurem Natron gekocht, heiss und schnell filtrirt. Das Unlösliche ausgewaschen getrocknet geglüht und gewogen ist unzersetzte oder unvollständig zersetzte Substanz.

Diese Scheidungsmethoden gehören zu den schwierigeren in der analytischen Chemie, und setzen Uebung und gute Einrichtung des Laboratoriums voraus.

Die qualitative Analyse (siehe Kap. III.) muss vorher Auskunft gegeben haben, ob die beiden alkalischen Basen allein sich befinden, oder ob sie und mit welchen andern Basen verbunden sind. Hiernach sind die Scheidungsmittel zu wählen, mittels deren man sie von einander, oder ehe diess geschehen kann, beide von andern Basen trennt.

Wir unterscheiden folgende Fälle:

a) Es sind in der Lösung Basen vorhanden, die (nach Kap. III.) in die Gruppe *B*. gehören, d. h. solche, welche sich durch Schwefelwasserstoff aus sauren Lösungen fällen lassen. Man wendet in diesem Fall zuerst den Schwefelwasserstoff als allgemeines Scheidungsmittel unter folgenden Vorsichtsmassregeln an:

Man macht mit einer Mineralsäure die Lösung sauer; dazu bedient man sich am besten der Salzsäure, und diese ist nur dann untauglich, wenn sie für sich einen Niederschlag in der Lösung hervorbringt, in welchem Falle sie dann durch Salpetersäure zu ersetzen ist. In beiden Fällen wird stark mit Wasser verdünnt, und Schwefelwasserstoff so lange eingeleitet, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht. (Ist Arsensäure zugleich mit Zinkoxyd vorhanden, so leitet man in die Lösung zuerst schweflige Säure, damit die Arsensäure zu arseniger Säure reduzirt werde.) Der Niederschlag wird rasch auf ein Filter gebracht und mit Wasser, dem etwas Schwefelwasserstoff beigemischt ist, ausgewaschen; im Filtrat befinden sich die Alkalien und die nach den Methoden *b* und *c* abscheidbaren Basen.

b) Die Flüssigkeit enthält keine aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle (sie fehlen entweder von vorn herein, oder sie sind, wie bei *a* angegeben, entfernt), aber Basen, die mit Schwefelammonium fällbar sind (Gruppe *C*. Kap. III).

Man versetzt dieselbe mit Ammoniak, bis sie neutral ist, dann mit Schwefelammonium (am besten mit völlig gesättigtem farblosem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium, und nicht in zu grossem Ueberschuss — eine Vorsicht, die namentlich bei Gegenwart von Nickel nöthig ist) und wascht den auf ein Filter gebrachten Niederschlag mit schwefelwasserstoffhaltiger Schwefelammoniumlösung aus; in dem Filtrat sind die Alkalien enthalten.

c) Es sind nur alkalische Erden neben den Alkalien vorhanden. (Wenn die übrigen Basen nach *a* oder *b* ausgeschieden worden, so ist zu beachten, dass bei Gegenwart von Phosphorsäure sämmtliche alkalische Erden, bei Gegenwart von Kleesäure die Kalkerde, Baryt- und Strontianerde durch Schwefelammonium gefällt worden sein konnten.) Man verfährt auf folgende Weise:

War Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zur Entfernung anderer Basen (*a* und *b*) angewandt worden, so wird die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand in einem Platintiegel erhitzt, um die Ammoniumverbindungen zu verjagen, dann wieder gelöst und, wenn nöthig, die Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat mit Chlorammonium und kohlensaurem Ammoniak, dem etwas Aetzammoniak zugesetzt worden, gemischt, etwas erwärmt und filtrirt Im Niederschlag sind Kalkerde, Strontianerde und Baryterde; im Filtrat die Alkalien und, wenn Bittererde vorhanden war, diese enthalten. Es lässt sich die Bittererde von den beiden Alkalien trennen durch Eindampfen der Flüssigkeit, Glühen des Rückstandes, Lösen desselben, Versetzen der unfiltrirten Flüssigkeit mit überschüssigem Barytwasser, Kochen und Heissfiltriren. Der Niederschlag enthält die Magnesia; im Filtrat sind die Alkalien nebst Barytüberschuss enthalten. Der Letztere wird ausgeschieden durch kohlensaures Ammoniak, dem etwas freies Ammoniak zugesetzt worden; die von dem kohlensauren Baryt abgeschiedene Flüssigkeit enthält die Alkalien. Man versetzt die Flüssigkeit mit Salzsäure, dampft zur Trockne ein, glüht den Rückstand unter allmäliger Steigerung der Hitze in einem Platintiegel, lässt erkalten und wägt. Die gewogene Masse ist Chlorkalium oder Chlornatrium oder ein Gemenge beider.

d) Es enthält die Lösung nur Alkalien.

Ist Ammoniak vorhanden, so ist es nach einer der oben S. 116 angegebenen Methoden von den übrigen Basen zu trennen. Die Bestimmung desselben durch Austreiben und Auffangen in titrirter Säure ist mit einer besonderen Probe des Gemisches zu machen, wenn neben Ammoniak Kali und Natron titrirt werden sollen, da die Bestimmung derselben in derselben Flüssigkeit durch das überschüssig zugesetzte Aetzkali ungenau würde.

Hat man nur Kali und Natron als Chlorverbindungen, so lässt sich auf eine der folgenden Weisen verfahren.

α. Das genaueste Verfahren von sehr allgemeiner Anwendbarkeit.

Als Chlorverbindungen z. B. bleiben die Alkalien in dem Scheidungsprozess *c* zurück, was in *a* und *b* zurückbleibt kann in Chlorverbindungen umgewandelt werden. Diess geschieht zunächst durch Abdampfen mit Salzsäure, Glühen des Rückstandes, Lösen und Filtriren Er könnte vielleicht etwas schwefelsaures Salz enthalten; in diesem Fall,

oder wenn man überhaupt mit schwefelsauren Alkalien zu thun hat, kann die Trennung nicht gut vorgenommen werden, ehe sie in Chlorverbindungen umgewandelt sind. Diess geschieht mit den schwefelsauren Salzen durch Versetzen der Lösung mit Chlorbaryum, Filtriren und Fällen des überschüssigen Chlorbaryums aus dem Filtrat durch kohlensaures Ammoniak. Kohlensaure Alkalien lassen sich durch Versetzen mit Salzsäure und Abdampfen, organisch saure durch Glühen und Ausziehen des Rückstandes mit Salzsäure in Chlorverbindungen umwandeln. Salpeter oder essigsaure Alkalien sowie phosphor- und borsaure können zu dieser Trennungsmethode verwendet werden, ohne dass man sie zuerst in Chlorverbindungen umwandelt.

Das Trennungsmittel ist Platinchloridlösung, und das Trennungsprinzip ist die Unlöslichkeit des sich bildenden Kaliumplatinchlorids in starkem Alkohol. Man versetzt die wässrigen nicht zu verdünnten Lösungen mit Salzsäure und überschüssigem Platinchlorid. Sind flüchtige Säuren z. B. Essigsäure, Salpetersäure vorhanden, so dampft man im Wasserbade bis fast zur Trockne ein; bei andern Säuren trachtet man nur die wässrige Lösung nicht zu verdünnt zu erhalten. In beiden Fällen wird Niederschlag und Salzlösung mit starkem, wenigstens 80prozentigem Weingeist übergossen, einige Zeit digerirt und dann der Niederschlag auf ein kleines trocken gewogenes Filter gebracht, mit Weingeist ausgewaschen, im Luftbad bei 100° C. gut getrocknet, bis kein Gewichtsverlust mehr erfolgt, gewogen und das Filtergewicht abgezogen. Der Niederschlag ($PtCl_2$, $KaCl$) enthält 16,02 % Kalium oder 30,54 % Chlorkalium (19,29 % Kali entsprechend), woraus leicht der Natrongehalt der Salzmischung und damit ihre ganze Zusammensetzung bestimmt werden kann.

β. Die indirekte Analyse, weniger genau und von nicht so allgemeiner Anwendbarkeit.

Diese Methode ist anwendbar für die Fälle, dass man die beiden Alkalien als schwefelsaure Salze oder als Chlormetalle und ohne andere Beimengungen habe. Ist die Menge der einen der beiden Basen nur eine ganz geringe in der Verbindung, so liefert die direkte Bestimmung jedenfalls genauere Resultate.

Man muss kennen: 1) das Gesammtgewicht der beiden Salze, seien es Chlor- oder schwefelsaure Verbindungen = (q), 2) den Gesammtgehalt an Chlor oder an Schwefelsäure (dieser wird gefunden nach den Methoden Kap. VI. Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure). Nennen wir Ersteres Cl., Letzteres SO_3.

Wir haben daraus die unbekannten Mengen von Chlorkalium oder schwefelsaurem Kali (x) und die von Chlornatrium oder schwefelsaurem Natron (y) zu berechnen. Es ist aber begreiflich

$$\text{I} \quad q = x + y$$

daher

$$\text{II} \quad x = q - y$$

und

$$\text{III} \quad y = q - x$$

Wir kennen ferner die Zusammensetzung des Chlornatriums und Chlorkaliums und die des schwefelsauren Kalis und Natrons.

Es enthalten	1,000	Gew.-Theile	Chlorkalium	0,4755	Chlor
,, ,,	1,000	,,	Chlornatrium	0,6068	Chlor
,, ,,	1,000	,,	schwefels. Kali	0,4592	Schwefelsäure
,, ,,	1,000	,,	schwefels. Natron	0,5636	Schwefelsäure

x Chlorkalium enthalten also x . 0,4755

und y Chlornatrium ,, ,, y . 0,6068 Chlor.

Die Summe des Chlors in der Verbindung ist aber

$$\text{IV} \quad Cl = x \cdot 0{,}4755 + y \cdot 0{,}6068$$

Man führe in diese Gleichung den Werth q—x (Gleichung III) ein und man erhält:

$$Cl = x \cdot 0{,}4755 + (q - x) \cdot 0{,}6068 \text{ daraus}$$

$$Cl = x \cdot 0{,}4755 + q \cdot 0{,}6068 - x \cdot 0{,}6068 \text{ daraus}$$

$$q \cdot 0{,}6068 = Cl - x \cdot 0{,}4755 + x \cdot 0{,}6068 \text{ und}$$

$$q \cdot 0{,}6068 - Cl = x\,(0{,}6068 - 0{,}4755)$$

es ist also (x = Chlorkalium)

$$x = \frac{q \cdot 0{,}6068 - Cl}{0{,}6068 - 0{,}4755} = \frac{q \cdot 0{,}6068 - Cl}{0{,}1313}$$

Man habe z. B. das Gesammtgewicht der beiden Chloride gefunden q=0,5166 Gramm und deren Gesammtchlorgehalt Cl=0,2840 Gramm, dann ist

$$x = \frac{0{,}5166 \times 0{,}6068 - 0{,}2840}{0{,}1313} = \frac{0{,}0293}{0{,}1313} = 0{,}2231$$

wenn x (das ist Chlorkalium) = 0,2231, so ist y = Chlornatrium = 0,5166 — 0,2231 = 02935 Gramm.

Für schwefelsaure Alkalien ist, anstatt Cl, SO_3 einzuführen und x und y bedeuten schwefelsaures Kali und Natron.

Es sei das Gewicht des Gemisches beider schwefelsauren Salze = 0,468, das der Schwefelsäure $SO_3 = 0{,}240$

so ist $0{,}240 = x \cdot 0{,}4592 + (0{,}468 - x) \cdot 0{,}5636$ und daraus

$$0{,}240 = x \cdot 0{,}4592 + 0{,}468 \times 0{,}5636 - x \cdot 0{,}5636 \text{ daher}$$

$$0{,}468 \cdot 0{,}5636 - 0{,}240 = x\,(05636 - 0{,}4592) \text{ und}$$

$$x = \frac{0{,}468 \cdot 0{,}5636 - 0{,}24}{0{,}5636 - 0{,}4592} = \frac{0{,}018\ldots\ldots}{0{,}1044} = 0{,}1734$$

γ. Eine technische Probe, auf schwefelsaure Salzgemenge anwendbar und nur annähernd richtige Resultate liefernd, ist diejenige von *Pesier;* sie beruht auf der Beobachtung der

spezifischen Gewichte gesättigter Lösungen der Salze, und ist im Anhang: aräometrische Bestimmungsmethoden besprochen. Da sich die kohlensauren Salze sehr leicht in schwefelsaure umwandeln lassen, eignet sie sich namentlich zur Untersuchung der Verfälschungen von Potasche mit Soda.

δ. *Pagenstecher* empfiehlt ein anderes Verfahren, auf dem nämlichen Verhalten gesättigter Lösung schwefelsauren Kalis gegen schwefelsaures Natron beruhend.

Es wird ein bestimmtes Gewicht Potasche, etwa 1 Loth, mit Wasser übergossen und so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis die Flüssigkeit sauer reagirt; die Flüssigkeit wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand geglüht und gewogen. Die zerriebene Salzmasse wird in einem graduirten Zylinder mit dem sechsfachen Gewichte einer konzentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali übergossen und umgerührt, die Flüssigkeit mit einem Heber von dem Bodensatze abgezogen und von neuem eine gleiche Menge schwefelsaure Kalilösung auf den Rückstand gebracht. Nach einiger Zeit wird der Rückstand auf ein gewogenes Filter gebracht, der Trichter während des Filtrirens bedeckt, das Filter, nachdem es völlig abgetropft ist, feucht und sodann bei 100° Cels. getrocknet, gewogen. Die Differenz ist das verdunstete Wasser der Lösung des schwefelsauren Kalis, deren Konzentration bekannt war. Man weiss daher, wie viel von dem Salze in dem verdunsteten Wasser gelöst war; diese Menge wird von dem Gewicht des Salzrückstandes abgezogen. War die Potasche frei von Soda, so muss das Gewicht des jetzt rückständigen schwefelsauren Kali gleich dem zuerst erhaltenen sein. War Natron in der Potasche, so ist dieses als schwefelsaures Natron fortgeführt; das Gewicht des ersten Salzrückstandes hat sich dadurch vermindert. Der Verlust dient dazu, um das Gewicht der anfänglich vorhandenen Menge von Soda zu berechnen. Es verhält sich nämlich dieser Gewichtsverlust zu der entsprechenden Soda wie das Mischungsgewicht des schwefelsauren Natrons zu dem Mischungsgewicht des kohlensauren Natrons, das ist wie 71 : 53. Hierbei ist jedoch zu berücksichtigen, dass zum Verfälschen der Potasche durch Soda eine solche angewendet wird, welche etwa 20 Proz. schwefelsaures Natron enthält. Ehe man jene Wägungen ausführt, thut man wohl, das spezifische Gewicht der abgelaufenen Lösung von schwefelsaurem Kali zu prüfen; ist es dasselbe wie vorher, so kann sie nichts aufgenommen haben, hat sie aber schwefelsaures Natron aufgenommen, so ist ihre Dichtigkeit natürlich gestiegen. Diese Methode möchte unter den chemischen Verfahrensarten die einfachste, sehr genau aber ihre Resultate nicht sein.

C. Gehaltsbestimmung alkalischer Lösungen.

Alkalimetrie.

§ 43. Man versteht unter Alkalimetrie die Verfahren, Potasche, Soda, Aetzlaugen, Schmelze, Aschen, Gaswasser u. s. w. auf ihren Gehalt an kohlensaurem Alkali zu prüfen. Diesen auf leichte und sichere Weise bestimmen zu können, ist darum dem Techniker sehr wichtig, weil für den grössten Theil der Anwendungen der Werth dieser genannten Handelsartikel im Verhältniss zu ihrem Gehalt an kohlensaurem Kali steht. Man beschränkt sich also bei diesen Prüfungsmethoden auf die Mengebestimmung eines — des wirksamen — Bestandtheils, und beachtet die übrigen Beimengungen nur in sofern, als sie im Stande sind, eine Einwirkung auf das Resultat der Untersuchung zu äussern.

Bevor wir zur Beschreibung des Verfahrens gehen, müssen wir auf mögliche Fehlerquellen, welche von solchen Beimengungen herrühren, und auf die Mittel zu deren Beseitigung aufmerksam machen.

Es finden sich nämlich in den Aschen, den Schmelzen, den Gaswassern, in den Potasche- und Sodasorten des Handels mehrere Salze, die sich gegen die Schwefelsäure gerade so verhalten wie das kohlensaure Kali oder Natron, d. h. welche eine gewisse Menge Schwefelsäure in Anspruch nehmen, um sich damit zu sättigen. Die Gegenwart solcher Salze kann also eine Täuschung veranlassen, indem alle diese fremden Beimengungen als kohlensaures Kali oder Natron in Rechnung kommen und eine Potasche für besser erscheinen lassen, als sie ist.

Ein Theil davon ist in Wasser unlöslich, so kohlensaure Kalk- und Bittererde; diese kann man also leicht beseitigen, wenn man nicht die einfache Auflösung der Potasche oder Soda zur Prüfung anwendet, sondern diese zuerst filtrirt und die klare Flüssigkeit gebraucht, wobei indess zu achten, dass durch unvollkommenes Auswaschen der Filter u. s. w. kein Verlust veranlasst werde.

Andere aber sind auch löslich; dahin gehören die in der Soda namentlich in Rohsoda und Schmelzen vorkommenden Schwefelnatrium, schwefligsaures und unterschwefligsaures Natron. Durch Zusatz von Schwefelsäure werden Schwefelwasserstoff und (theilweise unter Zersetzung) schweflige Säure, gerade wie es mit der Kohlensäure der Fall ist, ausgetrieben, und es wird Schwefelsäure erfordert, um die Basis zu sättigen. Ein Mittel, um diesen Fehler zu beseitigen, besteht darin, dass man zu der abgewogenen Sodaprobe (in Potasche sind diese Beimengungen kaum zu erwarten) eine Messerspitze voll chlorsaures Kali bringt, damit zusammenreibt und in einem Porzellantiegel gelinde glüht, ehe man sie löst und der Untersuchung unterwirft. Es wird dadurch

etwas Sauerstoff frei, der die obigen Salze in schwefelsaure Salze verwandelt, welche der Prüfung keinen Eintrag thun.

Es kommt in der Potasche kieselsaures Alkali vor; manchmal bis zu 1 % steigend. Dieses verhält sich gegen die Normalsäure wie kohlensaures Alkali, und bedingt einen Fehler, der durch ein hinlänglich einfaches Mittel bis jetzt nicht beseitigt werden konnte, der aber übersehen werden kann, da kieselsaures Kali ein beinahe ebenso wirksamer Bestandtheil der Potasche ist wie kohlensaures Kali.

Eine sehr leicht irre führende Beimengung, die jetzt ziemlich häufig vorkommt, ist die der viel wohlfeileren Soda zur Potasche. Diese wird natürlich bei der Prüfung ganz als kohlensaures Kali in Rechnung gebracht werden. Oben B. in diesem Kapitel bei den Bestimmungs- und Trennungsmethoden der Alkalien sind die Mittel angegeben, den Sodagehalt einer Potasche zu prüfen. Es wird also bei Verdacht der Gegenwart von Soda die alkalimetrische Probe mit der Potasche ausgeführt wie gewöhnlich, das Resultat notirt und dann die kontrolirende Analyse vorgenommen, wodurch man erfährt, wie viel Soda in derselben sei.

Das Verfahren ist folgendes: Hat man es mit festen Körpern zu thun, so ist in der Regel wünschenswerth, vor Allem ihren Feuchtigkeitsgehalt oder ihren Krystallisationswassergehalt zu kennen. Zu diesem Ende wird eine passende Menge 5 — 6 Gramm abgewogen, in einen Platintiegel gebracht und über einer Gas- oder Weingeistflamme vorsichtig und unter Vermeidung des Uebersteigens und Spritzens erhitzt, zuletzt geglüht, zum Erkalten in ein wohlbedecktes Gefäss oder unter eine Glasglocke gebracht, worin sich gleichzeitig etwas Chlorcalcium befindet, wieder gewogen und der Gewichtsverlust in Prozenten berechnet als Wassergehalt in die Zusammenstellung der Resultate aufgenommen. Nun ist zu lösen, und wenn die Lösung nicht völlig klar ist, zu filtriren. Sind in der vorangegangenen Analyse von den obengenannten das alkalimetrische Resultat störende Beimengungen gefunden worden, so sind diese vor der Lösung zu zerstören, wie angegeben ist. Bei Ammoniumverbindungen ist natürlich die Vorfrage die, ob sie sich in einem direkt zur alkalischen Prüfung passenden Zustande befinden, oder ob die Basis zuerst ausgetrieben werden müsse. Letzteres geschieht in der oben (B. dieses Kapitels) angegebenen Weise. Aetzammoniak, kohlensaures Ammoniak, Gaswasser lassen sich ohne Destillation bestimmen. Bei letzteren kann der Gehalt von Schwefelammonium oder unterschwefligsaurem Ammoniak störend einwirken; da beide aber zur Salmiakfabrikation nicht dienen können, ist es gut, den Gesammtgehalt des Ammoniaks durch Sättigen mit Salzsäure, Eindampfen zur Trockne, Bestimmen des Chlorgehalts (siehe Salzsäure) und Berechnen auf Ammoniak zu bestimmen.

Die klare Lösung wird ohne Verlust in ein Becherglas oder eine Kochflasche gebracht, einige Kubikcentimeter Lacmustinktur zugesetzt,

und nun unter kräftigem Bewegen Normalsäure aus einer Quetschhahnbürette zulaufen gelassen, bis die Farbe der Flüssigkeit aus Blau durch einen weinrothen Ton in eine blasser zwiebelrothe übergegangen ist. Sobald diess eingetreten ist, setzt man die Flasche auf ein Drahtnetz über eine Weingeistflamme und erhitzt unter mehrmals wiederholtem Bewegen bis zum Kochen; wird hiedurch die blaue Farbe wiederhergestellt, was von austretender Kohlensäure aus doppelt kohlensaurem Alkali herrührt, so ist neue Normalsäure einlaufen zu lassen, bis die Flüssigkeit entschieden roth bleibt. Zweckmässig ist es, jetzt noch so viel Säure nachlaufen zu lassen, dass die Anzahl C.C. derselben eine runde Zehnerzahl 30, 40, 50 ausmacht. Diese Zahl wird gemerkt und nun mit Normalalkali sorgfältig zurücktitrirt bis die blaue Färbung wieder eintritt; diess geschieht ganz auf die Weise, wie bei Acidimetrie angegeben ist.

Die Berechnung geschieht ebenfalls auf ganz gleiche Weise wie bei der Acidimetrie. Es ist im Liter Normalsäure 1 Aequivalent in Grammen ausgedrückt enthalten, also z. B. im Liter Normalkleesäure 63 Gr. ($C_2O_3 + 3\,aq$), also im Kubikcentimeter ein Tausendtheil von 63 Gr. $=$ 0,063 Gr. 1 C.C. sättigt also ein Tausendtel Aequivalent Kali, kohlensaures Kali, Natron, kohlensaures Natron u. s. w.

Die Anzahl der verbrauchten Kubikcentimeter Normalsäure ist also mit $\frac{\text{Aeq.}}{1000}$ zu multipliziren um die Menge des gemischten Körpers zu finden. Wägt man sich gerade $^1/_{10}$ Aeq. der betreffenden Substanz ab, so würde man unter Voraussetzung, sie sei ganz rein, $^1/_{10}$ Liter $=$ 100 C.C. Normalsäure zu ihrer Sättigung bedürfen; die Anzahl C.C. giebt also direkt und ohne Rechnung den Prozentgehalt der untersuchten Materie an deren wirksamem Bestandtheil an. Man hat also abzuwägen, wenn man die % direct finden will

von Kali KaO	4,71	Gr.
,, Kalihydrat KaO, HO	5,61	,,
,, doppelt kohlensaurem Kali $KaO, 2\,CO_2 + HO$. .	10,011	,,
,, Natron NaO	3,1	,,
,, Natronhydrat NaO, HO	4,0	,,
,, wasserfreiem kohlensaurem Natron NaO, CO_2	5,3	,,
,, krystallisirtem ,, ,, $NaO, CO_2 + 10\,aq.$	14,3	,,
,, doppelt kohlensaurem Natron $NaO, 2CO_2 + HO$. .	8,4	,,
,, Ammoniak NH_3	1,7	,,
,, einfach kohlensaurem Ammoniak NH_4O, CO_2	4,8	,,
,, Salmiak NH_4Cl	5,356	,,
,, kohlensaurem Kali KaO, CO_2	6,911	,,

VIII. Kapitel.

Die alkalischen Erden und ihre Verbindungen,

A. Erkennungsmittel der alkalischen Erden und Prüfung auf die in ihren Verbindungen vorkommenden Verunreinigungen und Verfälschungen — Untersuchung der Mörtel, Kalke und Cemente.

§ 44. **Barytverbindungen.**

1. Das Barytwasser, 2. Chlorbaryum, 3. der salpetersaure Baryt und 4. der kohlensaure Baryt haben Anwendung in der analytischen Chemie und chemischen Technik als Erkennungs- und Fällungsmittel für Schwefelsäure, einige auch für Kohlensäure u. s. w. Es dient ferner 5. der chlorsaure Baryt in der Feuerwerkerei und 6. das Schwefelbaryum zum Abscheiden von Arsen- und Stickstoffsäuren aus der Schwefelsäure. (Es wird zuweilen angewandt das unmittelbare Produkt, das durch Glühen von Schwerspathpulver mit organischen Stoffen, Kohle, Kolophonium etc. erhalten wird; diess enthält gewöhnlich unverbrannte Theile und noch unzersetzten Barytspath, ist darum nicht vollständig löslich. Das Lösliche ist nicht reines Schwefelbaryum, sondern Schwefelwasserstoffschwefelbaryum mit Barythydrat.) Endlich 7. der Barytspath, Schwerspath, schwefelsaure Baryt, als Farbe für sich oder als Zusatz zu andern weissen Deckfarben, namentlich dem Bleiweiss, und zu gewissem Steinzeug und Glassorten.

Der Barytspath ist selten frei von Eisenoxyd, von Strontianerde und Kalkerde. Diese Beimengungen theilen sich, weil er dient, um alle andern Barytverbindungen daraus herzustellen, den genannten Barytpräparaten gewöhnlich mit, und es kommen hiezu die Verunreinigungen, die von der Bereitung herrühren.

1) Das Eisen lässt sich in den Barytverbindungen nachweisen durch Lösen in Wasser, oder Behandeln der unlöslichen mit Salzsäure, wodurch das Eisen gelöst wird; die Lösung giebt mit Auflösung von Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag, im Falle Eisen vorhanden war.

2) Der Strontian und seine Verbindungen werden in den entsprechenden Barytverbindungen nachgewiesen *a*) in den Präparaten 1, 3, 4, 5 und 6 durch Versetzen mit Salzsäure und Abdampfen zur Trockne, oder *b*) im Salz 2 durch blosses Trocknen, oder *c*) in der Verbindung 7 dem Schwerspath, durch Kochen des Pulvers mit Lösung von kohlensaurem Natron, heisses Filtriren, Versetzen des gut ausgewaschnen Rückstandes mit Salzsäure und Abdampfen zur Trockne. Das trockne

Salz besteht in allen Fällen nun aus Chlorbaryum, dem vielleicht Chlorstrontium beigemengt ist. Man übergiesst die Pulver mit starkem Alkohol, rührt längere Zeit um, filtrirt und zündet das Filtrat, in einer Porzellanschale befindlich, unter stetem Bewegen an. Zeigt die Flamme karminrothe Ränder, so beweist das die Gegenwart von Strontian. Im Chlorbaryum giebt sich das Chlorstrontium und Chlorcalcium auch dadurch zu erkennen, dass das damit verunreinigte Salz leicht Feuchtigkeit anzieht.

3) Kalkerde und deren Verbindungen werden erkannt durch Fällen einer Lösung der Baryterdeverbindungen (1, 2, 3, 5 und 6 sind löslich in Wasser, 4 ist löslich in Salzsäure, 7 wird ebenso behandelt wie zur Nachweisung des Strontians) mit Schwefelsäure, Kochen, Filtriren, Versetzen der klar durchgelaufenen Flüssigkeit mit Ammoniak und Zusetzen einer Lösung von doppelt kleesaurem Kali. Es erfolgt, wenn Kalkerde zugegen ist (oft erst nach einiger Zeit) ein weisser, in Essigsäure nicht löslicher Niederschlag.

4) Alkalische und andere Salze werden nachgewiesen durch das Verfahren, das zum Auffinden des Kalks genannt worden, d. h. durch vollständiges Fällen mit Schwefelsäure, Kochen, Filtriren und Verdampfen des Filtrats, wobei kein Rückstand bleiben darf. Bleibt ein solcher, so ist er weiter zu untersuchen.

5) Die löslichen Barytpräparate mit Salzsäure etwas angesäuert, und der mittelst Salzsäure gelöste kohlensaure Baryt sollen mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt keine Niederschläge von schwermetallischen Schwefelverbindungen geben (Schwefelblei z. B.).

6) Alle die namhaft gemachten Barytverbindungen sollen schön weiss (Schwefelbaryum, gelblich) sein, die 1, 2, 3 und 5 sollen in Wasser, das 4 in reiner Salz-, Salpeter- oder Essigsäure vollkommen löslich sein. 6 scheidet bei Zusatz einer Säure unter Schwefelwasserstoffgeruch zuweilen Schwefelniederschlag aus; mit Ausnahme dieser Trübung ist es vollkommen löslich.

7) Es können auch Verunreinigungen eines Baryterdesalzes mit einem andern vorkommen, z. B. des salpetersauren Baryts mit Chlorbaryum, zu deren Auffindung die Prüfung auf die betreffenden, mit dem Baryt verbundenen Säuren, im genannten Fall also der Chlorwasserstoffsäure vorzunehmen ist.

Der Hauptcharakter der löslichen Barytverbindungen ist (wie die unlöslichen löslich zu machen sind, ist bei Nachweisung des Strontians, siehe 2. gezeigt) deren vollständige Fällbarkeit mit Schwefelsäure und jedem löslichen schwefelsauren Salze, und die Unlöslichkeit des entstandenen weissen Niederschlags in Wasser und allen Säuren.

Die Bestimmung des Baryts siehe am Schlusse des Kapitels.

§ 45. **Strontian und seine Verbindungen.**

Mehrere Strontiansalze, das Chlorstrontium und der salpetersaure Strontian haben Anwendung in der Lustfeuerwerkerei. Sie verhalten sich im Allgemeinen ganz ähnlich wie die entsprechenden Baryumverbindungen.

Es möchten die entsprechenden Kalkerde- und Baryterdeverbindungen hauptsächlich diejenigen Körper sein, die sich den Strontianpräparaten beigemengt finden.

Man macht sich, um Barytsalze nachzuweisen, eine nicht zu sehr verdünnte Lösung des Strontiansalzes und setzt derselben einige Tropfen Blutlaugensalz zu; erfolgt sogleich oder nach einiger Zeit ein Niederschlag, so deutet diess auf Baryt, Kalk oder Bittererde. Auch Kieselfluorwasserstoffsäure bringt bei Barytgehalt einen Niederschlag hervor. Kalksalze finden sich durch dieselbe Reaktion (im vorhergehenden §), welche dient, um in Barytverbindungen die Kalkerde aufzusuchen.

Charakteristisch für die Strontianverbindungen ist, dass die löslichen derselben, mit Weingeist gemischt, beim Anzünden der Flamme desselben eine karminrothe Färbung ertheilen.

Ihre Bestimmung siehe am Schlusse des Kapitels.

§ 46. **Kalkerde und ihre Verbindungen.**

1. **Untersuchung des gebrannten Kalks**, der Cemente, der zum Bauen dienenden Kalksteine, besonders auf ihre Tauglichkeit zu hydraulischen Mörteln.

Die Kalkerde, der gebrannte Kalk, Aetzkalk, wird bekanntlich erhalten durch Glühen der kohlensauren Kalkerde, ein Prozess, den man im Grossen ausführt, und Kalkbrennen nennt. Selten kommt reine kohlensaure Kalkerde beim Kalkbrennen in Anwendung; es dienen vielmehr gewöhnlich diejenigen Arten des natürlich vorkommenden kohlensauren Kalkes, die als ganze Gebirgsmassen sich finden, und die man im täglichen Leben mit dem Namen Kalkstein, oder Kreide, oder Marmor bezeichnet, und die je nach Farbe, Dichtigkeit, Korn u. s. w. verschieden sind. Auch Muschelschalen dienen zuweilen zum Darstellen von ätzendem Kalk.

Der Aetzkalk hat sehr mannigfaltige Anwendungen in der Technik, und einige sind darunter, für welche es wichtig ist, denselben frei von Beimengungen zu haben, während andere unter den gewöhnlichen Beimengungen nicht leiden, ja theilweise sogar deren bedürfen. Um ätzende fixe Alkalien und Ammoniak zu bereiten, sowie zu andern chemischen Operationen, ist es, wenn nicht absolut nöthig, doch erwünscht, dass der Aetzkalk rein sei. Gut ist diess auch, wenn er in der Seifensiederei, Bleicherei, Färberei, Gerberei, Zuckersiederei, Gasbereitung, Glasfabrikation und als Polirmittel gebraucht werden soll. Weniger wesentlich

sind kleine Verunreinigungen für seinen Gebrauch zum Maueranstrich und Mörtel, ja im letzteren Fall sind einzelne fremde Substanzen, wenigstens zu bestimmten Verwendungen, wie wir sehen werden, ganz erwünscht. Ein reiner kohlensaurer Kalk liefert beim Brennen einen Aetzkalk, der keine fremden Beimengungen enthalten darf, mit wenig Wasser unter Erhitzung zerfallen, und mit mehr Wasser einen fettigen Brei darstellen muss. (Die letzte Eigenschaft kommt auch jenen gebrannten Kalken zu, die nur geringe Mengen fremder Beimengungen enthalten; sie heissen fette Kalke.)

Aetzkalk, der eine grössere Portion fremder Substanzen — Thon, Magnesia, Eisenoxyd — enthält, löscht sich weniger leicht, zerfällt nicht gut, nimmt weniger Wasser auf und giebt einen körnigen Brei — wird darum magerer Kalk genannt. Die Eigenschaft aber, sich ungern zu löschen, kann auch von der Art des Brennens, nicht nur von den Beimengungen herrühren. Kalk, der unvollkommen gebrannt, aus welchem daher nicht alle Kohlensäure ausgetrieben ist, löscht sich nicht gut; ebenso verhält sich der sehr stark gebrannte Kalk, wenn er viele der genannten fremden Beimengungen enthält, die dadurch etwas zusammensintern; man nennt solchen Kalk todtgebrannt.

Noch in anderer Beziehung kann sich der gebrannte Kalk verschieden gegen das Wasser verhalten; es giebt gewisse Kalke, die, unter Wasser gebracht, nach längerer Zeit damit erhärten; man nennt sie hydraulische Kalke. Die erhärtende Eigenschaft eines Kalkes bei Anwendung unter Wasser hängt von einer gewissen Portion fremder — thon-, kieselhaltiger und alkalischer — Stoffe ab. Hydraulischer Kalk ist immer ein magerer Kalk. Cemente heissen gewisse pulvrige kiesel- und thonhaltige Mineralsubstanzen, die einem fetten Kalk beigemengt ihm die Eigenschaft, unter Wasser zu erhärten, ertheilen.

Die Untersuchung gebrannter Kalke und die des kohlensauren Kalkes, der Mergel etc. wird im Ganzen auf gleiche Weise ausgeführt. Handelt es sich um die Feststellung der wesentlichsten Eigenschaften eines gebrannten oder ungebrannten Kalkes, so reichen die nachfolgenden Versuche aus. Die Nachweisung jedes einzelnen Bestandtheiles dieser Mineralien siehe Kap. III.

1) Die Nachweisung und Bestimmung von Wasser ist bei gebrannten Kalken, weil sie solches begierig aus der Luft anziehen und sich in ihren Eigenschaften dadurch ändern, ein nothwendiger Vorversuch. Es geschieht diess durch Abwägen einer kleinen Menge gepulverten Kalkes, Erhitzen über der Weingeistlampe, Abkühlen unter einer Glocke neben Chlorcalcium, und Wiederwägen. Auf ganz gleiche Art wird in Kalksteinen, Mergeln etc. die Feuchtigkeit nachgewiesen. Enthalten diese organische Stoffe, so darf nicht zu sehr erhitzt werden, und man bestimmt das Wasser nur bei einer Temperatur von 100° Cels.

2) Ob Kohlensäure in einem gebrannten Kalk sei, bei unvollkommnem Glühen zurückgeblieben oder aus der Luft angezogen, lässt sich durch die Erscheinung des Brausens bei Zusatz einer verdünnten Säure erkennen. Die Menge derselben in gebrannten und ungebrannten Kalken wird mit dem nachfolgenden Apparat bestimmt.

Es sind Fig. 32 zwei Kölbchen *A* und *B* mit möglichst runder Mündung und starkem Rand. Jedes hat einen doppelt durchbohrten Kork; in die Durchbohrungen passen luftdicht: 1) die bis auf den Boden von *A* reichende Glasröhre *a*, 2) die nahe unter dem Kork von *B* mündende gerade Glasröhre *d* und 3) die doppelt gekrümmte *c*, welche in *A* dicht unter dem Kork, in *B* nahe an dem Boden mündet. Die Kölbchen stehen möglichst nahe aneinander. *A* soll etwa 5 Loth, *B* etwas weniger fassen. Man füllt zuerst in *B* den bauchigen Theil halb voll englischer Schwefelsäure; in *A* füllt man eine abgewogene Menge — einige Gramme — des fein gepulverten Kalkes, oder Mergels oder Mörtels etc., die vorher bei 100° Cels. getrocknet worden, und nun werden die Korke dicht geschlossen und das Ganze abgewogen. Die Oeffnung des Röhrchens *a* wird mit einem Wachspfropf *b* dicht verstopft.

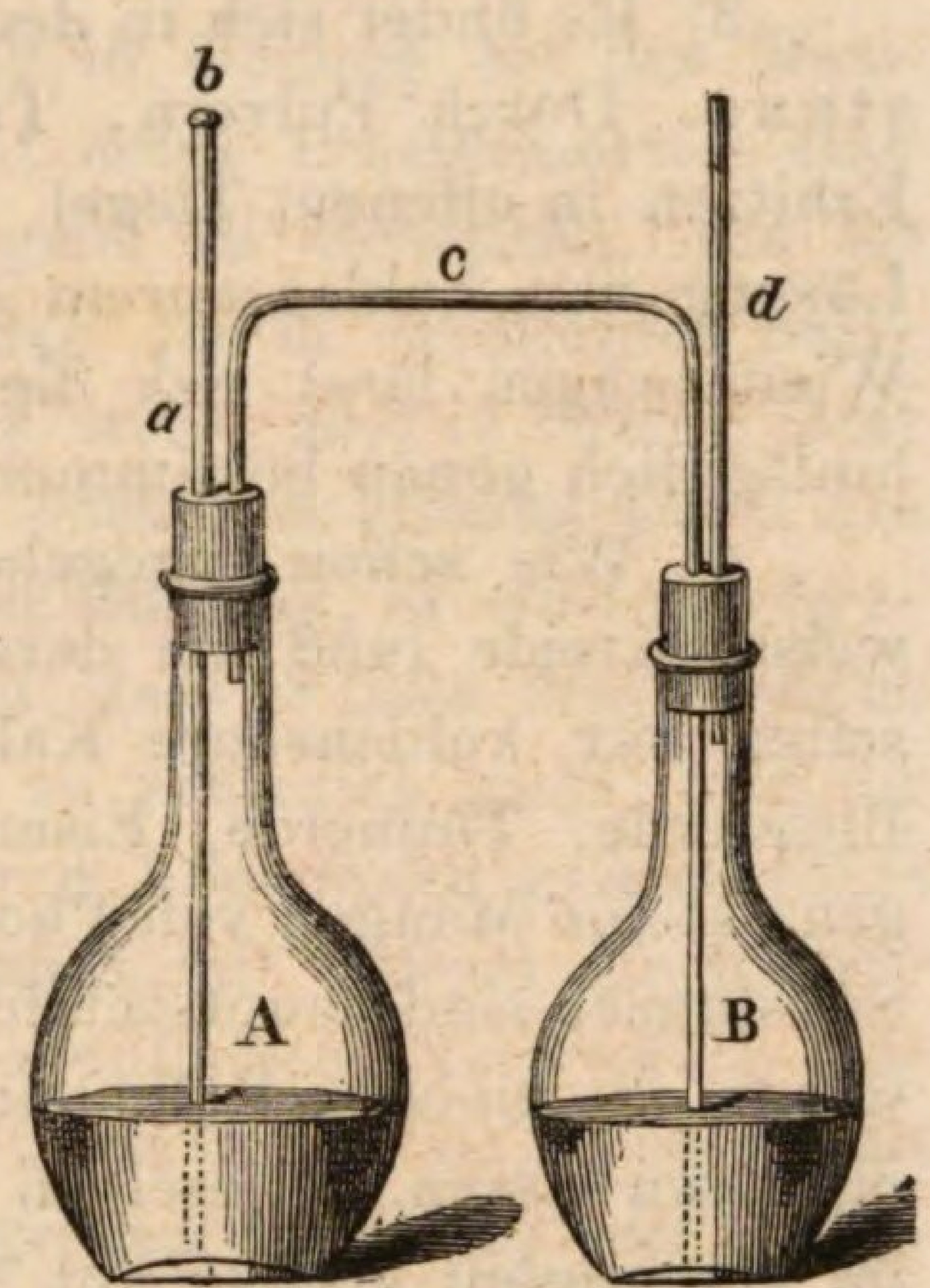


Fig. 32.

Wenn man mit dem Munde an der Röhre *d* Luft ansaugt, so verdünnt sich die Luft in *B* und ebenso in *A*, man sieht Luftblasen durch die Röhre *c* aus *A* nach *B* in die Schwefelsäure übertreten. Lässt man mit dem Ansaugen nach, so tritt die äussere Luft in *B* ein, und drängt Schwefelsäure nach *A* zu dem Kalk; dort wirkt sie zerlegend, die Kohlensäure entweicht durch *c* nach *B* und giebt dort die etwa mitgerissene Feuchtigkeit ab. Hört die Gasentwicklung auf, so saugt man auf's Neue bei *d* Luft an; der beschriebene Vorgang wiederholt sich nun und man fährt so lange fort, bis kein Brausen mehr bei neuem Eintritt von Schwefelsäure nach *A* erfolgt. Die Erwärmung durch den Zufluss der Schwefelsäure ist so gross, dass alle in der Flüssigkeit enthaltene Kohlensäure entweicht. Man löst den Wachspfropf bei *b* (legt ihn, wenn er bei der ersten Wägung mitgewogen worden, auf die Waage), und saugt nun bei *d* sogleich Luft an, — diess, um alle Kohlensäure (die schwerer als Luft ist) aus *A* und *B* mit Luft zu ersetzen, — und wägt auf's Neue ab, doch nicht eher, als bis *A* wieder erkaltet ist. Man kann bei dieser Abwägung viele Gewichte ersparen, und zugleich Ungenauigkeiten der Waage, die von Ungleicharmigkeit herkommen, vermeiden, wenn man

die erste Wägung des Apparates durch Tariren mittelst eines Schälchens und Bleischrot z. B. vollzieht, und bei der zweiten Gewichte neben der Schale, die den Apparat trägt, zugiebt. Die Kohlensäure wird durch den Gewichtsverlust, den der ganze gefüllte Apparat erfährt, nachdem die Schwefelsäure auf das Kalkpulver eingewirkt, bestimmt; je ein Gewichtstheil Kohlensäure entspricht 2,27 kohlensaurem Kalk.

3) Es findet sich in den Kalksteinen oft etwas organische Substanz. Durch Pulvern, Trocknen bei 100° Cels., Abwägen, starkes Erhitzen in offenem Tiegel, sodann Befeuchten mit einigen Tropfen der Lösung von kohlensaurem Ammoniak, Trocknen, gelindes Glühen und Wiederwägen lässt sich die Menge derselben zu technischen Zwecken hinlänglich genau bestimmen.

4) Wie schon angegeben, enthalten die Kalksteine, ja selbst ganz weisse Kreide (und die daraus durch Brennen gewonnenen Produkte), selten nur kohlensaure Kalkerde. Sehr gewöhnlich finden sich darin Bittererde, Thonerde, Eisenoxyd, Alkalien, Kieselsäure und zuweilen ganz kleine Mengen von Phosphorsäure und Schwefelsäure. Unter diesen Substanzen sind hauptsächlich die Kieselsäure und Thonerde die Ursache, warum die meisten Kalksteine in verdünnten Säuren sich nicht vollständig lösen lassen. Dieselben können sich übrigens in einem Kalkgestein, im gebrannten ebenso gut wie im ungebrannten, in zweierlei Zuständen befinden. Ein Theil kann sich in Säuren lösen, ein anderer unlöslich sein. Im Allgemeinen ist der Sachverhalt der: dass in ungebrannten Kalken die Hauptmasse des Kiesel- und Thongehaltes in verdünnten Säuren, z. B. Salzsäure, unlöslich ist (der in verdünnter Säure unlösliche Theil wird übrigens durch Kochen mit Schwefelsäure theilweise gelöst), und dass das Brennen den Erfolg hat, dass dadurch vieles von dem im ungebrannten Zustand in verdünnter Salzsäure Unlöslichen in löslichen Zustand übergeht.

Die Frage: taugt ein Kalkstein oder Mergel im gebrannten Zustand als Mörtel zu Wasserbauten, wurde lange Zeit auf chemischem Wege äusserst einfach, auf Anleitung *Vicat's*, einer bedeutenden Autorität in der Lehre von den hydraulischen Kalken, entschieden.

Oben ist gesagt worden, dass der Kalk durch Gehalt an thonigen Bestandtheilen die Eigenschaft der hydraulischen Mörtel erlange. Man kann einen solchen Kalk ansehen als ein Gemenge von kohlensaurer Kalkerde und Thon, worin die letztere in sehr wechselndem Verhältniss auftritt. Weil die kohlensaure Kalkerde (und Bittererde) sich in verdünnter Salzsäure unter Entweichen der Kohlensäure löst, der Thon darin aber unlöslich ist, (diess ist grundzüglich das Verhalten, es geht aber in Wirklichkeit immer etwas von den thonigen Bestandtheilen mit in die Lösung, und von dem Kalk bleibt gewöhnlich ein kleiner Antheil beim Ungelösten zurück; *Saint-Claire Deville* empfiehlt desswegen

Kochen mit Lösung von salpetersaurem Ammoniak, wodurch nur der an die Kohlensäure gebundene Antheil Kalk- und Talkerde gelöst werden, die thonigen Bestandtheile aber unangegriffen bleiben) bestand das einfache Mittel, über die Hydraulizität eines Kalksteins oder Mergels sich Aufschluss zu verschaffen, im Behandeln mit verdünnter Salzsäure, Filtriren, Trocknen und Abwägen des ungelösten Theils.

Vicat's Verfahren, immer noch häufig in Uebung bei den Bautechnikern, ist, da es über die Tauglichkeit eines Wassermörtels eine nur höchst ungefähre Aufklärung giebt, ganz zu verwerfen. Es ist keineswegs genug mit der Mengebestimmung der in verdünnter Salzsäure unlöslichen Bestandtheile, denn diese selbst sind in Betreff ihrer Leistungen von zweierlei Natur. Ein Theil derselben erleidet durch das Brennen von der Kalkerde einen bestimmten Einfluss, er wird »aufgeschlossen«, d. h. in den Zustand gebracht, dass er nach dem Brennen in Salzsäure löslich ist, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass die salzsaure Lösung gebrannter Kalkmergel beim Abdampfen gallerthaltige Kieselerde ausscheidet, und dass beim Mengen mit Wasser die Kieselsäure mit der Kalkerde eine harte in Wasser unlösliche Verbindung eingeht. Der andere Theil, der in Salzsäure nicht löslich ist, besteht aus mechanischen Beimengungen oft ziemlich grosser Körnchen von Quarzsand und zertrümmerten kieselhaltigen Bestandtheilen. Es ist darum der Vorschlag jedenfalls eine Verbesserung: den fraglichen Kalkstein im Kalkofen brennen zu lassen und dann zu untersuchen, wobei sich zeigen muss, wie viel von den unlöslichen Bestandtheilen sich der aufschliessenden Einwirkung der Kalkerde beim Brennen entzogen hat. Wo Zeit und Hülfsmittel zu einer genauern chemischen Untersuchung fehlen, die immerhin über noch sehr wichtige Verhältnisse Aufklärung zu geben hat, möchte folgendes Verfahren anzurathen sein.

Einige faustgrosse Handstücke aus verschiedenen Stellen der Gebirgsschicht, oder von verschiedenen Knauern, werden in zwei Theile getheilt und von jedem ein Theil zurückbehalten; die anderen Hälften werden in einen hessischen Tiegel gebracht und in einem Kalkofen mitgebrannt. Diess ist vielleicht der kürzere Zeit dauernden, aber heftigeren Erhitzung im Windofen oder Essenfeuer vorzuziehen, weil der Grad des Brennens, wie es für Kalk zu geschehen hat, weniger leicht verfehlt wird; doch lässt sich auch ein kleiner Ofen im Laboratorium anwenden. Die ungebrannten Stücke werden zu Pulver gestossen und innig gemengt. Von diesem Pulver wird die der Untersuchung zu unterwerfende Parthie genommen, fein in einer Achatschale zerrieben (wenn man das Resultat auf trocknes Gestein reduzirt erfahren will, zur Vertreibung des Wassers gelinde erhitzt) und nun mit nicht zu konzentrirter Salzsäure übergossen und erwärmt. Der unlösliche Rückstand wird auf ein gewogenes Filter gebracht, abgewaschen, gut bei 100^0 Cels., bis kein Gewichtsverlust

mehr erfolgt, getrocknet und sein Gewicht bestimmt. 2—4 Gramm reichen zu dieser Prüfung hin.

Ganz in gleicher Weise wird mit den gebrannten Steinen verfahren. Um aber die Resultate vergleichbar zu machen, d. h. um angeben zu können, der wievielte Theil der Thonsubstanz durch Brennen aufgeschlossen — in Salzsäure löslich — geworden ist, muss man auf gleiche Gewichte des ungebrannten Gesteins zurückführen. Diess lässt sich am einfachsten so erreichen, dass man das Gewicht der in den Tiegel gebrachten Stücke vor dem Brennen bestimmt hat, und nach dem Brennen wieder bestimmt. Wäre z. B. der Gewichtsverlust 35%, so repräsentiren 65 Gewichtstheile des geglühten Gesteins 100 Gewichtstheile des nicht gebrannten, d. h. der in Salzsäure unlösliche Theil von 65 Gewichtstheilen der gebrannten Masse ist dasjenige, was in 100 Gewichtstheilen frischen Gesteins an mechanischen oder durch Brennen unaufschliessbaren Bestandtheilen enthalten ist. Man kann ganz bequem jede Rechnung umgehen, wenn man vom frischen Gestein etwa 3 Gramm (300 Centigramm) zur Prüfung anwendet, und von dem gebrannten Gestein nicht dreimal 100 Centigramm, sondern dreimal so viele Centigramm, als Prozente des Gesammtgewichtes nach dem Glühen geblieben sind. Z. B. im obigen Falle wären 3×65 Centigramm $= 1,95$ Gramm zu nehmen; was darin unlöslich bleibt, entspricht dem Unaufgeschlossenen aus 300 Centigramm des frischen Gesteins. Werden beide Resultate durch 3 getheilt, so hat man die Prozente des durch's Brennen Unaufschliessbaren.

Es bedarf keiner Erwähnung, dass bei Versuchen der Art immer zu rathen ist, einen kontrolirenden Versuch vorzunehmen, d. h. man verfährt mit einer andern Auswahl in zwei Hälften getheilter Stücke ebenso, weil nicht nur die Zusammensetzung von Stück zu Stück ungleich sein, sondern auch die Stärke des Brennens Unterschiede veranlassen kann. Wenn die Resultate nicht zu weit auseinander liegen, so ist der mittlere Werth zu suchen, und dieser wird der Wahrheit sehr nahe kommen. Wenn nur die Resultate des ungebrannten Gesteins sich nahe kommen, die von gebrannten aber nicht, so belehrt dieses Verhalten über den Einfluss des Brennens, wenn irgend, was sehr leicht ist, die wenigen chemischen Operationen zur Lösung richtig und in beiden Fällen gleich ausgeführt worden sind.

Ein anderer Mangel bleibt indessen diesen Versuchen immer anhaftend. Es ist dargethan worden, dass einen sehr grossen Einfluss auf die Hydraulizität thoniger Kalke nach dem Brennen ihr Alkaligehalt habe.

Man sollte desswegen, wenn immer möglich, den Betrag des Alkaligehaltes zu erfahren suchen. Zwar auch die Alkalien können Antheil an den zweierlei Zuständen nehmen, in welchen die Kiesel- und Thon-

erde neben dem Kalke vorkommen; es werden namentlich lockeren Mergeln immer Trümmer von Gesteinsmassen beigemengt sein, die auch nach dem Brennen der Einwirkung der Säuren widerstehen, aber nichts desto weniger alkalihaltig sind. Dieselben sind durch das Brennen nicht aufgeschlossen, weil entweder die Hitze nicht ausreichte, oder weil sie sich nicht in hinlänglich feiner Vertheilung befanden. Mag das Erste oder das Letzte der Fall sein: sie liefern nur geringen Beitrag zu den hydraulischen Eigenschaften des gebrannten Gesteins, und es liegt ausserhalb der Aufgabe dieser kürzern, den praktischen Gesichtspunkt festhaltenden Untersuchungsmethode, diese Gemengtheile ebenfalls zu zerlegen. Man führt dieselben als unlöslichen Rückstand in der Zusammenstellung auf.

Wichtig allein ist der Theil der Alkalien, der durch das Brennen in löslichen Zustand übergegangen ist. Man kann diese hinreichend genau auf folgendem Wege bestimmen, indem man 40—50 Gramm des gebrannten Kalksteins mit Wasser in einer Schale reibt (solche, die erhärten, werden mit kohlensaurem Wasser, d. h. destillirtem Wasser, in das man Kohlensäure geleitet hat, angerieben) und in die nach einigem Stehen vom Bodensatz abgegossene Flüssigkeit einen Strom von Kohlensäure (aus Kreide und Salzsäure in dem beim Schwefelwasserstoff, Kap. II. angegebenen Apparat zu entwickeln) leitet, so dass der Kalk in kohlensaure Kalkerde verwandelt wird, die Flüssigkeit abdampft, den Rückstand in Wasser löst, filtrirt, das klare Filtrat verdampft und das Gewicht des Rückstands (aus kohlensaurem Kali und Natron mit Spuren von Chlornatrium bestehend) bestimmt.

Unmittelbarer als auf diesem Wege wird die Güte eines Cements oder hydraulischen Kalkes durch Versuche über seine Erhärtungsdauer und seinen Erhärtungsgrad geprüft. Eine solche Prüfung ist um so weniger zu umgehen, als die chemische Untersuchung, selbst wenn sie ganz vollständig auf jeden einzelnen Bestandtheil ausgeführt worden wäre, doch Täuschungen veranlassen kann.

Es kann nämlich ein natürliches oder künstliches Gemenge von thoniger und kalkiger Masse ganz den Anforderungen entsprechend zusammengesetzt sein und nach dem Brennen einen guten Cement oder einen hydraulischen Kalk darstellen. War es aber nach dem Brennen längere Zeit der Luft ausgesetzt gelegen, so kann Feuchtigkeit und Kohlensäuregehalt derselben es verändert, ja unbrauchbar gemacht haben.

Ist nur Kohlensäure aufgenommen worden, so kann durch nochmaliges Glühen, wodurch diese vertrieben wird, geholfen werden. Aber das Wasser hat einen andern nachtheiligen Einfluss, der nicht so leicht beseitigt werden kann; es geht nämlich in seiner Gegenwart im Cemente gerade das Nämliche vor, was damit vorgeht, wenn es zu einem Wasserbau verwendet wird. Die Kieselsubstanz und Kalkerde bilden unter seiner Vermittlung ein wasserhaltiges Silikat miteinander, und wenn auch diese

Verbindung nur unvollkommen, so kann doch deren Entstehen das Erhärten der Masse beim Mischen mit Wasser hindern.

Die Versuche über das Erhärten der Cemente werden nach *Pasley* am zweckmässigsten in nachfolgender Weise angestellt:

Erste Regel. Man mischt (vollkommen fein gepulvertes) Cement mit gerade so viel Wasser, dass man dasselbe zu Kugeln formen kann, und macht sich vier oder fünf Probebällchen daraus, doch nicht grösser als einen Zoll im Durchmesser.

Sie werden nun, während sie anziehen, warm (heiss sollen sie nicht werden). Wenn sie wieder kalt geworden sind, was bei gutem, nicht zu schnell anziehendem Cemente nach einer halben Stunde der Fall sein wird, so legt man sie in Gefässe mit Wasser. Wenn sie nun unter Wasser fort und fort härter werden und im Verlaufe eines Tages oder auch zweier Tage innen und aussen sehr hart geworden sind, was ebenfalls mit den übrigen, die nicht unter Wasser gewesen sind, der Fall sein muss, so ist der Cement gut. Haben die Ballen in dieser Zeit keine grosse Härte durch und durch erreicht, so ist der Cement schlecht und darf nicht verwendet werden.

Zweite Regel. Wenn die Probekugeln im Wasser nicht erhärten wollen, so muss man sehen, ob dieser Fehler von abgestandenem, oder wirklich schlecht gemachtem, oder auch verfälschtem Cement herrühre. Man legt zu diesem Zwecke die oben besprochenen Ballen, nachdem sie trocken geworden, in einen gewöhnlichen Schmelztiegel und macht sie in einem Kohlenfeuer rothglühend, bis sie nicht mehr mit Säure brausen.

Man reibt dann die nochmals gebrannten Kugeln in einer Reibschale zum feinsten Pulver und formt dieses mit Wasser wieder zu Kugeln. Verhalten sie sich dann in der Luft und Wasser gemäss 1, so ist diess ein Zeichen, dass der Cement ursprünglich gut war, aber durch Einwirkung feuchter Luft abgestanden sei.

Wird dagegen der Cement auch durch das wiederholte Brennen nicht besser, so ist es ein Zeichen, dass das ursprüngliche, zum Cement verwendete Material schlecht gewesen, oder dass bei künstlichem Cemente die Mischungsverhältnisse nicht gut getroffen waren, oder dass guter Cement mit Erde oder andern wohlfeilen Materialien verfälscht worden sei.

2. **Schwefelsaurer Kalk** (im wasserhaltigen Zustand Gyps). Absichtliche Verfälschungen werden bei dieser wohlfeilen Substanz kaum vorkommen; die dem Mineral beigemengten fremden Bestandtheile sind in geringer Menge darin vorkommend kaum einer Anwendung hinderlich, in grösserer Menge aber gewöhnlich leicht an den äussern Merkmalen erkennbar, wesswegen solche Beimengungen und ihre Auffindung hier übergangen werden können. Es kann vorkommen, dass gebrannter

Gyps nicht, wie er sollte, Wasser aufnimmt und damit erhärtet. Diess kann herkommen von zu heftigem Brennen, wobei die kleinsten Theilchen etwas zusammenbacken, oder von unvollständigem Brennen, so dass noch zuviel Wasser darin zurückblieb. Die Wassermenge kann bestimmt werden durch Abwägen einiger Gramme des Pulvers, Erhitzen in einem Tiegel und Wiederwägen. Ungebrannter Gyps enthält zwischen 20 und 21 Prozent Wasser, ein gebrannter Gyps soll höchstens noch einen Wassergehalt von 5—8 Prozent zeigen.

3. **Phosphorsaure Kalkerde.** Hauptbestandtheil der Knochenasche und als solche in Anwendung.

Die Knochenasche soll in Salzsäure und Salpetersäure vollkommen löslich sein (sie ist es nicht, wenn Thon oder Sand beigemengt sind). Mit destillirtem Wasser übergossen und unter öfterem Umrühren damit stehen gelassen soll sie nur wenig an dasselbe abgeben und die Lösung das Lacmuspapier nicht röthen, das Curcumapapier nur schwach bräunen, die Lösung nur einen sehr schwachen Niederschlag in Kalkwasser erzeugen (keine Pflanzenasche enthalten), auch keinen Niederschlag auf Zusatz von Kleesalzlösung geben, was Zumischung von Gyps verrathen würde. Mit Säuren braust sie, doch darf diese Erscheinung nicht sehr heftig sein, da nur etwa 4 Proz. kohlensaure Salze darin enthalten sind. Wird eine abgewogene Menge Knochenasche in den Apparat, der zur Kohlensäurebestimmung der Mörtel u. s. w. dient, gebracht, und zur Austreibung der Kohlensäure damit verfahren, wie dort angegeben, so soll der Gewichtsverlust höchstens 3 Proz. betragen. Eine grössere Menge Kohlensäure verriethe Zusatz von Kreide oder kalkigem Gestein.

4. **Chlorcalcium** soll farblos, in Wasser leicht und vollständig, auch in Weingeist löslich sein, die Lösung soll das Curcumapapier nicht bräunen, erhitzt soll sich nichts verflüchtigen, nach Zusatz von gebranntem Kalk und Erhitzen darf sich kein Ammoniakgeruch zeigen. Die Auflösung darf mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt sich nicht bräunen, und auf Zusatz von etwas Aetzammoniak keinen Niederschlag erzeugen.

5. **Fluorcalcium**, Flussspath. Die nicht selten im natürlichen Flussspath vorkommende Beimengung von Quarz wird, wenn sie etwas bedeutender wird, an der grösseren Härte und an andern äussern Merkmalen leicht erkannt, sie schadet in geringer Menge nichts bei der gewöhnlichen Anwendung des Flussspaths zum Glasätzen. Man kann auf Kieselsäuregehalt (Quarz) leicht prüfen, wenn man eine Platinretorte (aus einem Tiegel mit gut schliessendem Deckel, der mit einem gebogenen hohlen Rohr versehen ist, bestehend) besitzt. In dieselbe füllt man das Flussspathpulver mit dem 4fachen Gewicht konzentrirter Schwefelsäure, erwärmt gelinde und leitet das entweichende Gas in einen mit destillirtem

Wasser gefüllten Platintiegel. Scheiden sich auf dem Wasser gallertartige Klümpchen (Kieselerdehydrat) aus, so enthält der Flussspath Quarz.

6. **Schwefelcalcium** und **Schwefelwasserstoffschwefelcalcium.** Das erstere zu technischen Anwendungen seltener als zu medizinischem Gebrauche, das letztere seit einiger Zeit als Enthaarungsmittel verwendet, sollen beide in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff löslich sein. Ersteres darf dabei nur wenig schwefelsaure Kalkerde ungelöst zurücklassen und nur unbedeutende Ausscheidung von Schwefelmilch zeigen; letzteres soll bei dieser Behandlung gar keinen Gyps, sondern nur fein vertheilten Schwefel, also eine nach dem Sammeln, Auswaschen, Trocknen und Erhitzen auf Platinblech vollständig sich verflüchtigende Masse zurücklassen. Die wässrige Lösung des letztern soll Curcumapapier nicht bräunen (keinen Aetzkalk enthalten). Die letztere Verbindung, oft aus den Kalkreinigern der Steinkohlen-Gasbeleuchtungsanstalten genommen, enthält immer kohlensauren Kalk. Man erkennt diesen durch Vermischen einer kleinen Menge der Verbindung mit einer konzentrirten Lösung von doppelt chromsaurem Kali, die im Ueberschuss vorhanden sein muss, und Zusatz von Schwefelsäure, wodurch, wenn ein Brausen entsteht, ohne dass Geruch nach Schwefelwasserstoff oder schwefliger Säure stattfindet, die Kohlensäure angezeigt ist. Ihre Menge (und somit die der kohlensauren Kalkerde) wird bestimmt wie oben Seite 131 bei Untersuchung der Kalke und Mörtel angegeben worden.

7. **Essigsaurer Kalk** ist ein weisses Salz (der aus Holzessig bereitete ist gelb bis bräunlich), soll im Wasser vollkommen und leicht löslich sein, sich auch in Weingeist leicht lösen lassen. Die wässrige Lösung verdünnt und mit etwas Salpetersäure versetzt soll mit salpetersaurer Silberoxydlösung keinen Niederschlag geben; erfolgt ein Niederschlag, so soll er sich in vielem Wasser lösen (das Gegentheil verräth Salzsäure), ebenso soll sie nicht mit Chlorbaryum getrübt werden (Schwefelsäure) und bei Zusatz von Schwefelwasserstoff sich nicht färben (Metalle: Blei — Kupfer). Eine Auflösung von Kaliumeisencyanür und eine von Kaliumeisencyanid dürfen in einer mit reiner Salzsäure versetzten Lösung des essigsauren Kalks keine blaue Färbung erzeugen (Eisen). Von Salzsäure, Schwefelsäure und Eisen ist indessen der essigsaure Kalk selten ganz frei. Das Eisen darf zu gewissen Anwendungen, z. B. in der Färberei, nur in geringer Menge sich zeigen. Der Wassergehalt dieses Salzes ist sehr verschieden, da es in trockner Luft schon Krystallwasser verliert; diess entweicht bei 100° Cels. vollständig. Man bestimmt den Wassergehalt durch Pulvern, Abwägen, Trocknen in einer Temperatur von 100° Cels. und Wiederwägen; der Verlust ist Wasser.

Ein sehr charakteristisches Verhalten aller in Auflösung gebrachten Kalksalze ist: dass sie auf Zusatz von Kleesäure und etwas Ammoniak selbst bei sehr starker Verdünnung weisse Niederschläge geben, die in Essigsäure unlöslich sind. Auch der schwerlösliche Gyps giebt diese Reaktion.

Die Bestimmung der Kalkerde und ihre Trennung von andern Körpern siehe am Schlusse dieses Kapitels.

§ 47. **Bittererde und ihre Verbindungen.**

1. **Gebrannte Magnesia,** als Putzpulver und zu andern untergeordneten technischen Zwecken gebraucht, soll mit Säuren nicht brausen (Kohlensäure), an Wasser keine salzigen Theile abgeben, befeuchtet sich nicht stark erhitzen, und die neutrale, mit einer Säure bewirkte, etwas verdünnte Lösung darf, mit Salmiaklösung vermischt, auf Zusatz von Kleesäure und Ammoniak keinen Niederschlag geben (Kalkerde). Dieselbe soll sich in verdünnter Schwefelsäure vollständig lösen, und die Lösung durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden (Blei).

2. **Kohlensaure Bittererde,** als Farbenverdünnungsmittel zu Putz- und Zahnpulvern und zu chemischen Zwecken angewandt, soll mit dem Unterschiede, dass Säuren ein Brausen hervorbringen, sich eben so verhalten.

3. **Schwefelsaure Bittererde** dient, ausser ihrer medizinischen Anwendung, nur zur Darstellung anderer chemischen Präparate. Das Salz soll weiss, und vollkommen in Wasser löslich sein. Eine etwas verdünnte, kalte wässrige Lösung des Salzes darf durch doppelt kohlensaures Kali nur sehr wenig getrübt werden. Mit Kohle gemengt, auf Kohle mit dem Löthrohr erhitzt darf es kaum merkliche hepatische Eigenschaften bekommen. Zeigt sich beim Befeuchten der geglühten erkalteten Masse mit einer Säure Schwefelwasserstoffgeruch, so ist es einer Beimengung von Glaubersalz verdächtig und ist auf dasselbe näher zu prüfen. Man löst eine gewogene Menge des Salzes in Wasser und setzt Barytwasser (oder Schwefelbaryum) zu, so lange ein Niederschlag erfolgt, man erwärmt nun das Gemisch und filtrirt. Ist im Filtrat überschüssiger Baryt enthalten, so wird er durch etwas kohlensaures Ammoniak gefällt, wieder filtrirt, das Filtrat abgedampft und zuletzt im Platintiegel oder in einer Platinschale stark erhitzt. Es darf, wenn das Bittersalz rein war, kein alkalischer Rückstand bleiben. Oft kommt fein krystallisirtes Glaubersalz anstatt des Bittersalzes in den Handel, die Lösung desselben giebt mit kohlensaurem Natron keinen Niederschlag, während konzentrirte Bittersalzlösung einen ganz steifen Brei damit bildet.

Erkennen lassen sich die Bittererde und ihre Salze, indem man sie vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, dann mit etwas salpetersaurem Kobaltoxyd befeuchtet, und

nochmals erhitzt, wobei sie eine blassrothe Färbung annehmen. Ihre Lösungen werden durch phosphorsaures Natron unter Zusatz von etwas Ammoniak gefällt.

B. Bestimmung und Trennung der alkalischen Erden von einander und von anderen Basen.

§ 48. Viele Salze der alkalischen Erden sind in Wasser, die meisten wie die phosphorsauren, kohlensauren, arsensauren, borsauren, kleesauren, weinsauren u. a. in verdünnten Mineralsäuren z. B. Chlorwasserstoffsäure löslich; unlöslich oder sehr schwer löslich auch in Säuren sind die schwefelsauren Verbindungen von Baryt, Strontian und Kalk, man verwandelt sie in kohlensaure Salze durch feines Pulvern und Schmelzen mit der dreifachen Menge von kohlensaurem Natron, Ausziehen mit Wasser und Lösen des Rückstandes in Salzsäure. Kommen die alkalischen Erden als Bestandtheile unlöslicher Silikate vor, so schliesst man sie auf durch Schmelzen der fein zerriebenen Substanz mit einer 3 — 4fachen Menge wasserfreien kohlensauren Natrons über einer kräftigen Flamme, löst in Wasser unter Zusatz verdünnter Chlorwasserstoffsäure, dampft beinahe zur Trockne ein und löst wieder in angesäuertem Wasser, wobei die Kieselsäure im Rückstand bleibt. (Der Rückstand ist zu untersuchen, ob er nicht noch unaufgeschlossne Substanz enthält.) Die Lösung enthält die alkalischen Erden als Chloride.

Durch die qualitative Analyse muss vor Allem dargethan sein, ob Basen der Gruppen *B.* siehe Kap. III. neben den alkalischen Erden vorkommen, welche durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung oder durch Schwefelammonium fällbar sind. Wie diese abzuscheiden sind, ist in Kap. IX. und X. *B.* 2. *a* angegeben. Besonders zu beachten sind aber dabei folgende Fälle: Ist in der sauren Lösung der alkalischen Erden Phosphorsäure oder Kleesäure enthalten, so müssen diese zuerst entfernt werden, weil sonst neben Phosphorsäure diese Basen sämmtlich, neben Kleesäure die Baryt-, Strontian- und Kalkerde von Schwefelammonium gefällt werden. Aus kleesauren Salzen ist die Säure leicht zu entfernen durch Glühen der trocknen Substanz und Aufnehmen des Rückstandes in Salzsäure, Salpetersäure oder Salpetersalzsäure, je nach der Natur des Glührückstandes. Wie die Phosphorsäure abzuscheiden sei, ist in Kap. VI. bei der Bestimmung der Phosphorsäure angegeben. Fand man bei der qualitativen Analyse, dass sich Chromoxyd unter den Basen befindet, so fällt die Trennung durch Schwefelammonium nicht ganz genau aus, weil durch Schwefelammonium mit dem Chromoxyd etwas alkalische Erde gefällt wird. Man kann sich dadurch helfen, dass man die zur Trockne gebrachte Substanz (— wenn man eine Lösung der Salze hatte —) oder das Pulver derselben, wenn sie eine unlösliche

ist, mit der doppelten Menge reinen kohlensauren Natrons und der 3fachen von Salpeter mengt und glüht, wodurch das Chromoxyd in Chromsäure umgewandelt wird. Siehe Kap. X. B. Chrom.

Sind neben den alkalischen Erden Alkalien in der Verbindung, so können Baryt-, Strontian- und Kalkerde von den letzteren und von der Bittererde auf die Weise geschieden werden, wie bei der Bestimmung und Trennung der Alkalien Kap. VII. B. 2. *c* angegeben ist.

In der Lösung nach Abscheidung der Baryt,- Strontian- und Kalkerde wird die Bittererde durch phosphorsaures Natron gefällt, oder von den Alkalien auf dem in Kapitel VII angegebenen Wege getrennt.

1) Die Abscheidung und Bestimmung der Bittererde durch phosphorsaures Natron wird in folgender Weise ausgeführt. Die Lösung wird mit Salmiak und Aetzammoniak versetzt. Letzteres darf keinen Niederschlag hervorbringen; ist diess der Fall, so muss mehr Salmiaklösung zugesetzt werden. Der ammoniakalischen Lösung wird phosphorsaures Natron im Ueberschuss zugesetzt, etwas umgerührt, längere Zeit stehen gelassen, filtrirt, das Filter mit ammoniakhaltigem Wasser nachgewaschen bis die Waschwasser auf glühendem Platinblech keinen Rückstand mehr lassen, getrocknet, der Niederschlag sorgfältig vom Filter getrennt und in einen Platintiegel gebracht, das Filter auf einem Platindeckel verbrannt und der Rückstand mit dem Salze im Platintiegel erhitzt. Er enthält 36,03% Bittererde.

2) Die Abscheidung und Bestimmung der Baryterde.

a) Sie ist sehr einfach, wenn nicht mit in Lösung Basen sind, die durch Schwefelsäure gefällt werden können, also nicht Strontian, Kalk (Bleioxyd lässt sich durch Schwefelwasserstoff entfernen). Man versetzt die mit etwas Salpetersäure angesäuerte Lösung mit Schwefelsäure bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Das Filtriren, Auswaschen und die Gewichtsbestimmung der schwefelsauren Baryterde geschieht auf die Weise, wie Kap. VI. bei Schwefelsäure angegeben ist.

b) Hat man Baryterde neben Kalk- und Strontianerde in Lösung, so ist folgendes Verfahren, das jedoch nicht ein absolut genaues Resultat giebt, einzuschlagen. Man verwandelt die Salze zuerst in kohlensaure durch Fällung ihrer Lösung mit kohlensaurem Ammoniak, Filtriren und Auswaschen, löst diese in Salzsäure, dampft zur Trockne ein und glüht den trocknen Rückstand. Man bringt denselben sodann ohne Verlust in eine verschliessbare Flasche und übergiesst ihn mit wasserfreiem Alkohol, digerirt ihn damit und filtrirt. Das Chlorbaryum bleibt ungelöst auf dem Filter und wird mit Alkohol ausgewaschen; das Chlorstrontium und Chlorcalcium finden sich im Filtrat. Durch Uebergiessen des Filters mit Wasser kann das Chlorbaryum gelöst werden. Die Lösung fällt man mit Schwefelsäure und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach der oben angegebenen Methode.

c) Ist die Baryterde nicht zugleich mit Strontianerde sondern nur mit Kalkerde in Lösung, so kann man die Flüssigkeit ansäuern, und die Baryterde daraus mit Schwefelsäure, die vorher mit etwa 300 Theilen Wasser verdünnt worden, fällen.

3) Die Abscheidung und Bestimmung der Kalkerde.

Ist die Kalkerde für sich allein in Lösung oder wenigstens nicht zugleich mit alkalischen Erden (die Schwermetalle sind vorher abgeschieden), welche mit Kleesäure schwerlösliche Salze liefern, so geschieht deren Bestimmung am leichtesten auf folgende Weise: Die Lösung, in einem Becherglase befindlich, wird erwärmt, mit überschüssigem kleesaurem Ammoniak und etwas Ammoniak versetzt an einem warmen Orte stehen gelassen, bis der Niederschlag sich gänzlich abgesetzt hat. Man hebt die darüberstehende Flüssigkeit klar ab, übergiesst den Niederschlag mit wenig heissem Wasser, spühlt ihn auf einem vorher nassgemachten Filter, lässt abtropfen, giesst wieder heisses Wasser auf den Niederschlag und filtrirt in der Weise bis Alles aus dem Becherglase auf das Filter gebracht ist. Den Niederschlag wascht man zuletzt mit heissem Wasser aus, trocknet ihn sammt Filter, trennt ihn möglichst vollständig von diesem, bringt ihn in einen Platintiegel, das auf einem Platindeckel geglühte Filter dazu, glüht zuerst langsam, dann bis zur schwachen Rothglühhitze (nicht stärker), lässt erkalten und wägt. Röthet der Glührückstand feuchtes Curcumapapier, so ist er mit wenig kohlensaurem Ammoniak zu befeuchten und nochmals gelinde zu erhitzen und sein Gewicht neu zu bestimmen. Der Niederschlag enthält 56% Kalkerde.

Wie Kalkerde von Baryterde getrennt werden kann, ist angegeben; ebenso das Verfahren der Trennung von Bittererde. Von Strontianerde kann die Kalkerde getrennt werden, wenn man beide Salze in salpetersaure umwandelt (durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak, Auswaschen und Lösen in reiner Salpetersäure lässt sich das leicht bewerkstelligen), zur Trockne bringt und in einer verschlossenen Flasche mit absolutem Alkohol übergiesst, wobei der salpetersaure Strontian ungelöst bleibt. Dieser wird auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen, dann mit Wasser wieder gelöst und mit Schwefelsäure versetzt. Der schwefelsaure Strontian wird wie der schwefelsaure Baryt ausgewaschen, auf das Filter gebracht und gewogen. Die vom salpetersauren Strontian abfiltrirte Lösung von salpetersaurem Kalk wird wie oben angegeben mit kleesaurem Ammoniak gefällt und bestimmt.

4) Abscheidung und Bestimmung der Strontianerde.

Kommt dieselbe allein oder nicht mit Basen in Lösung vor, die durch Schwefelsäure gefällt werden, so geschieht deren Abscheidung und Bestimmung genau wie die der Baryterde durch Fällen mit Schwefelsäure. Der Niederschlag und die Flüssigkeit wird vor dem Filtriren

mit Weingeist versetzt und auf dem Filter mit Weingeist ausgewaschen, weil er in Wasser ein wenig löslich ist.

Wie die Trennung der Strontianerde von Kalkerde oder Baryterde zu geschehen habe, ist aus dem Vorhergehenden 2, *b* und *c* ersichtlich.

IX. Kapitel.

Eigentliche Erden und ihre Verbindungen.

§ 49. *A.* Erkennungsmittel der Thonerde, Prüfung auf die in ihren Verbindungen vorkommenden Verunreinigungen und Verfälschungen, — Untersuchung der Alaunbeitzen.

1. **Thonerde.** Eine nicht ganz reine, in feines Pulver verwandelte Thonerde ist der Schmirgel. Es kommen aber viele natürliche sowohl als künstliche Gemenge im Handel vor, die den Schmirgel als Schleif- oder Polirmittel ersetzen sollen, so: gepulverte Schlacken, Eisenerze u. s. w. Während ächter Schmirgel wenig Eisen, 3—8 Proz., und fast keine Kieselerde enthält, sind diese Bestandtheile in beträchtlicher, sowie auch Kalkerde und Alkalien in jenen Gemengen gewöhnlich in geringer Menge vorhanden. Die Thonerde ist in Salzsäure so viel als unlöslich, während die meisten der dem Schmirgel in betrügerischer Absicht zugemengten Körper sich bald lösen; in der Lösung lassen sich diese Zusätze nach der im Kap. III. gegebenen Anleitung erkennen. Deren Bestimmung lässt sich in ähnlicher Weise wie im Glase, der Ackererde u. s. w. vornehmen.

2. **Schwefelsaure Thonerde** wird zuweilen statt des Alauns in den Handel gebracht, ist jedoch ein sehr ungleich zusammengesetztes Produkt.

Man fand sie mit Eisen, Zink, Kalk verunreinigt. Die Nachweisung der Verunreinigungen geschieht in folgender Weise:

1) Versetzen der Lösung mit Kaliumeisencyanür: blaue Färbung oder Fällung — Eisenoxyd;

2) Versetzen der Lösung mit Kaliumeisencyanid: blaue Färbung oder Fällung — Eisenoxydul;

3) Versetzen der Lösung mit Kleesäure und etwas Ammoniak: weisse Fällung — Kalkerde;

4) Versetzen der Lösung mit Natronlauge im Ueberschuss, Erwärmen bis die Lösung wieder klar geworden, dann Zusatz von Schwefelwasserstoff: weisse Fällung — Zink.

Der Wassergehalt der käuflichen Sorten beträgt zwischen 46 und 57 Prozent; das Wasser wird durch Erhitzen einer abgewogenen Menge in einem Tiegel über der Weingeistlampe bestimmt.

3. **Alaun.** Von den thonerdehaltigen Alaunen sind zu unterscheiden drei Arten: der Kalialaun, der Natronalaun und der Ammoniakalaun. Diese krystallisiren in Oktaëdern. Der Alaun, welcher in Würfeln krystallisirt und darum kubischer Alaun heisst, hält die Thonerde in gleichem Verhältniss wie der oktaëdrische Alaun; früher hielt man ihn für alaunerdereicher.

Beimengungen, worunter für viele Zwecke die schädlichste das Eisen ist, werden ganz wie bei der schwefelsauren Alaunerde nachgewiesen. Der Eisenoxydgehalt des röthlichen römischen Alauns ist unbeträchtlich; das anhängende Pulver von Eisenoxyd ist nicht in Wasser löslich, daher unschädlich.

Ammoniakalaun, gepulvert und mit Kalkpulver gemengt und erhitzt, giebt ammoniakalische Dämpfe, am Geruch und ihrer bräunenden Wirkung auf feuchtes, in die Nähe gehaltenes Curcumapapier erkennbar. Der Natronalaun unterscheidet sich vom Kalialaun dadurch, dass er leicht verwittert und viel leichter löslich ist; er bedarf nur etwa 2 Theile Wasser von 14—16°, um gelöst zu werden, der Kalialaun aber bei dieser Temperatur etwa die 10fache Menge. Die Lösung des Natronalaun giebt eine Fällung mit metaantimonsaurem Kali. In einer Temperatur von 100° Cels. verliert der Alaun nicht alles Krystallwasser. Durch Erhitzen im Tiegel über der Weingeistflamme kann der Wassergehalt des Kali- oder Natronalauns, nicht aber der des Ammoniakalauns bestimmt werden, da sich Ammoniak mit verflüchtigt.

4. **Essigsaure Thonerde** ist als Hauptbestandtheil der Alaunbeitzen oder Thonbeitzen wichtig. Diese, selten im Handel befindlich, sondern gewöhnlich von den Färbern oder Zeugdruckern selbst bereitet, sind Präparate von sehr verschiedener Zusammensetzung, und sämmtlich aus Alaun dargestellt. Die Verschiedenheiten kommen her: 1) von den Zersetzungsmitteln, die man der Alaunlösung zufügt. Es dienen dazu verschiedene essigsaure Salze, nämlich essigsaurer Kalk, essigsaures Natron und am häufigsten essigsaures Bleioxyd (Bleizucker); 2) von der Menge dieser Salze, die man einer Alaunlösung zusetzt.

Die fremden Beimengungen, welche für die Verwendungen dieser Beitzen schädlich sein können, sind Kupfer (zu finden, indem man in die Beitze, die mit Essigsäure gemischt worden, einen Eisenstab stellt, der sich roth überzieht) und Eisen (nachweisbar wie im Alaun).

Man setzt zuweilen der Thonbeitze Mittel zu, die deren schnelles Trocknen auf den Stoffen hemmen sollen, diese sind: Chlorzink, Salmiak, Kochsalz, und lassen sich durch ihren Chlorgehalt erkennen; wenn eine verdünnte, mit etwas Salpetersäure versetzte Probe

der Beitze mit salpetersaurem Silberoxyd einen weissen, in Ammoniak löslichen Niederschlag erzeugt. Das Zink weist man nach, wie oben bei schwefelsaurer Thonerde angegeben worden; das Kochsalz durch vollkommenes Fällen mit kohlensaurem Ammoniak, Filtriren, Abdampfen und Erhitzen des Filtrates, bis alles Ammoniak verflüchtigt ist. Im Rückstand, der gelöst werden muss, giebt metaantimonsaures Kali eine Fällung, wenn Kochsalz zugegen war. Den Salmiak erkennt man, wenn die eben angegebene Reaktion mit salpetersaurer Silberlösung deutlich eintritt, ohne dass Chlornatrium nachgewiesen werden kann. (Die Gegenwart von Ammoniak beweist nichts, da Ammoniakalaun zur Darstellung gedient haben konnte.)

Arsenige Säure, die man früher oft zusetzte, zeigt sich im Marsh'schen Apparat, siehe arsenige Säure Kap. VI.; doch kommt diese jetzt selten mehr vor.

Ob Bleizucker zur Zerlegung des Alauns angewendet worden, zeigt sich durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, das in diesem Fall wegen sehr kleiner Mengen gelösten Bleisalzes eine braune Trübung giebt.

Kalk, im Falle, dass essigsaure Kalkerde zur Zerlegung des Alaunes diente, ist nachzuweisen wie oben bei schwefelsaurer Thonerde angegeben. Dass essigsaures Natron angewandt worden, wird durch völlige Abwesenheit von Blei und Kalksalzen angedeutet. Das Natron selbst ist aufzusuchen, wie bei der Nachweisung des Kochsalzes in der Beitze angegeben; zeigt sich nicht gleichzeitig mit Natron eine Chlorreaktion, so rührt dasselbe von essigsaurem Natron oder kohlensaurem Natron her, womit man den Alaun bis zu einem gewissen Punkte versetzen kann, ohne dass Fällung erfolgt, oder es ist Natronalaun angewendet worden. Diess erkennt man leicht daran, dass in den beiden ersten Fällen der Natrongehalt im Vergleich zur Thonerde bedeutend grösser ist als im letztern. Um diess zu finden, wird der Thonerdegehalt bestimmt, wie unten angegeben ist. Das Filtrat und das Waschwasser nach Abscheiden der Thonerde werden mit etwas Schwefelsäure versetzt, um Essigsäure auszutreiben, und nach dem Verdampfen bis zur Trockne in einem Tiegel stark erhitzt. Ist das Gewichtsverhältniss des geglühten Rückstandes zu der geglühten Alaunerde grösser als 9 : 5, so rührt der Natrongehalt von Anwendung essigsauren Natrons her. Diese Beitze lässt sich wegen des gleichzeitig darin befindlichen schwefelsauren Natrons nicht mit Kleister etc. verdicken.

Wie bemerkt, hängt das Meiste von der Menge des Zersetzungsmittels ab. In bei weitem den meisten Fällen wird Bleizucker als solches angewendet, und es ist von Wichtigkeit, zu erfahren, wie viel Bleizucker auf eine gewisse Menge Alaun gebraucht worden. Man bestimmt zu diesem Zwecke einerseits den Thonerde-, anderseits den Schwefelsäure-

gehalt, weil letztere zum Theil durch Bleizucker niedergeschlagen ist. Im Kalialaun sind 10,7 % Alaunerde und 33,7 % wasserfreie Schwefelsäure, im Ammoniakalaun 11,3 % Alaunerde und 35,3 % wasserfreie Schwefelsäure enthalten. In einer Lösung eines der beiden Alaune muss also das relative Verhältniss dieser beiden Bestandtheile den genannten Prozentgehalten entsprechen. Man kann die Schwefelsäure nach dem in Kap. VI. angegebenen Titrirverfahren mit Chlorstrontium bestimmen und in einem gleichen Volumen der Lösung die Thonerde nach der sofort unten anzugebenden Methode. Will der Techniker aus den gefundenen Resultaten berechnen, wie viel Bleizucker bei Zerlegung der Alaune zur Herstellung der fraglichen Beitze diente, so hat er sich zu erinnern, dass zur vollständigen Zerlegung von 100 Theilen Kalialaun 160, von 100 Theilen Ammoniakalaun 167 Bleizucker gehören. Es werden also z. B. aus 100 Kalialaun die 33,7 % Schwefelsäure durch 160 Theile Bleizucker gefällt; fand sich in der Analyse, dass nur 16,85 Schwefelsäure auf 10,7 % Alaunerde in der Beitze kommen, so ist die Hälfte Schwefelsäure ausgefällt worden und dazu 80 Gewichtstheile Bleizucker gebraucht worden.

Erkennbar ist die Alaunerde an folgenden Reaktionen: Die Lösungen werden durch Aetzkali gefällt und die Niederschläge sind im Ueberschuss des Fällungsmittels löslich; Ammoniak, kohlensaures Ammoniak und Schwefelammonium fällt sie ebenfalls, aber ohne dass der Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels sich beträchtlich wieder löste.

§ 50. *B.* Die Abscheidung und Bestimmung der Alaunerde wird vorgenommen durch Gewichtsanalyse. Die in Wasser und Säuren unlöslichen Thonerdeverbindungen können im Ganzen auf gleiche Weise wie die alkalischen Erden in löslichen Zustand übergeführt werden. Zur Abscheidung anderer Basen (die durch qualitative Analyse vorher erkannt sind) wird zuerst in die sauer gemachte Lösung Schwefelwasserstoff geleitet und die niedergeschlagenen Schwefelmetalle unter den Vorsichtsregeln abgeschieden, die im Kap. VII. Bestimmung der Alkalien angegeben sind. Es kann aus der gekochten Lösung (die von den Schwefelmetallen abfiltrirt worden) zu technischen Zwecken die Thonerde hinreichend genau abgeschieden werden, dass man Kali- oder Natronlauge im Ueberschuss zusetzt und kocht. Es fallen sowohl die alkalischen Erden als die schweren Metalloxyde nieder. (Ist Chromoxyd oder Magnesia vorhanden, so bleibt etwas Thonerde im Niederschlag.) Die Lösung enthält die Thonerde (und Zinkoxyd, wenn solches vorhanden). Aus der alkalischen Lösung kann die Thonerde durch Versetzen mit überschüssiger Salzsäure und Fällen mit Ammoniak abgeschieden werden. Ist in der alkalischen Lösung noch Zinkoxyd, so wird

zuerst Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch dasselbe gefällt wird; aus der abfiltrirten Lösung kann dann die Thonerde wie angegeben abgeschieden werden. Der Niederschlag wird auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und geglüht. Er ist Thonerde.

Wo die Thonerde, wie im Alaun, in den Thonbeitzen u. s. w. die einzige durch Ammoniak fällbare Base ist, die in der zu untersuchenden Flüssigkeit vorkommt, wird durch Ammoniak gefällt, filtrirt, ausgewaschen (der Niederschlag nochmals in Salzsäure gelöst, wenn er aus einem schwefelsauren Salz ausgefällt worden, weil der erste Niederschlag immer schwefelsäurehaltig ist, nochmals mit Ammoniak gefällt, filtrirt und ausgewaschen), auf dem Filter getrocknet und in einem Platintiegel zuerst mässig, dann stärker geglüht.

Durch Titriranalyse lässt sich die Thonerde nicht genau bestimmen. *Mohr* hat ein Verfahren angegeben, das sich obschon ohne Anspruch auf Genauigkeit auf Alaunlösungen anwenden lässt, auf andere Lösungen aber — namentlich Beitzen z. B. essigsaure Thonerde desshalb nicht gut, weil freie Säure zugesetzt sein kann, die sich durch die Reaktion auf Lacmustinktur nicht erkennen lässt, da die Lösungen neutraler Alaunerdesalze ebenfalls sauer reagiren. Es beruht nämlich auf der sauren Reaktion dieser Salze.

X. Kapitel.

Die Schwermetalle der Eisengruppe.

A. Erkennungsmittel des Mangan, Eisen, Zink, Kobalt, Nickel, Uran und Chrom, Prüfung derselben und ihrer Verbindungen auf Verunreinigungen und Verfälschungen.

§ 51. **Manganverbindungen.**

Die Oxyde des Mangan. Es finden sich mehrere Sauerstoffverbindungen in der Natur fertig gebildet, theils wasserfrei, theils im hydratischen Zustande. Das technisch werthvollste ist das Mangansuperoxyd (MnO_2), Pyrolusit, welches auch den Namen Braunstein führt.

Was unter dem Namen Braunstein im Handel vorkommt, ist nie reiner Pyrolusit, sondern dieses Mineral nebst Beimengungen der andern Oxyde und der Gangart, die mitbricht.

Für bei weitem die meisten Verwendungen hängt der Werth des Braunsteins von der Sauerstoffmenge ab, die er abzugeben im Stande

ist, oder, was dasselbe ist, von der Chlormenge, die er durch den zerlegenden Einfluss seines freiwerdenden Sauerstoffs aus den Chlorverbindungen, namentlich der Salzsäure, auszutreiben vermag. Es ist in dieser Hinsicht ganz gleichgültig, welcher Art die ihm beigemengten Verbindungen seien, wenn nur der Gehalt an reinem Pyrolusit, weil dieser unter den Mangansauerstoffverbindungen die genannte Leistung am besten erfüllt, möglichst gross ist. Aber unter einem andern Gesichtspunkt ist es nicht gleichgültig, welcher Art die Beimengungen sind; es sind nämlich solche darunter, die einen beträchtlichen Säureverbrauch bei der Chlorbereitung ohne entsprechenden Nutzen erfordern, andere aber, die sich gegen Säuren indifferent verhalten und nur insofern Nachtheil bringen, als sie das Gewicht der Masse vermehren, ohne etwas zu nützen.

Die Untersuchungen, die der Techniker mit dem Braunstein vorzunehmen hat, sind demnach von zweierlei Art.

a) Er prüft die Beimengungen, welche unnützer Weise einen grössern Säureverbrauch bedingen.

b) Er prüft, wie viel nutzbarer Sauerstoff im Braunstein enthalten ist, d. h. wie viel Chlor man durch ein gewisses Gewicht von Braunstein erzeugen kann.

Diese letztere Prüfung ist die weit wichtigere.

a) Prüfung auf die Gemengtheile, die den grössern Säureverbrauch bedingen.

Man wäge 4,36 Gramm feingeriebenen Braunstein und setze dazu in einem Glaskölbchen 40 Gramm wässrige Salzsäure von 1,09 spezifischem Gewicht (oder 18,2 Proz. Chlorwasserstoffgehalt), setze auf das Kölbchen einen durchbohrten Kork mit einer langen geraden Glasröhre, bringe das Ganze in die Wärme, bis die Lösung des Mangansuperoxyd vollständig erfolgt ist (ein nach längerm Erwärmen unlöslich am Boden zurückbleibendes Pulver, aus Schwerspath oder sonst unlöslicher Gangart bestehend, kann durch Abgiessen der darüber stehenden klaren Flüssigkeit seinem Gewichte nach bestimmt werden), und werfe in die verdünnte Lösung 2 bis 3 Stückchen Marmor, die vorher abgewogen worden sind. Es löst sich die kohlensaure Kalkerde in dem Verhältniss, als freie Säure vorhanden ist, auf. Hat nach gelinder Erwärmung (bei dem wieder aufgesetzten Kork und Glasrohr) die Gasentwicklung aufgehört, so werden die Marmorstückchen herausgenommen, abgespühlt, getrocknet und gewogen.

Man macht gleichzeitig mit diesem Versuch in ganz ähnlichem Apparat einen andern mit 40 Gramm (oder 20 Gramm mit nachfolgender Verdopplung des Resultats) derselben Salzsäure und abgewogenen Marmorstückchen, ohne dass vorher sie auf Braunstein eingewirkt hatte, und

bestimmt auf die gleiche Weise das Gewicht des Marmors nach beendigter Einwirkung der Säure. Im letztern Falle ist mehr Marmor gelöst worden. Einem jeden Centigramm gelösten Marmors entsprechen 7,3 Milligramm Chlorwasserstoff. Man zieht den Gewichtsverlust an Marmor in der mit Braunstein zusammengewesenen Salzsäure von dem Gewichtsverlust der zweiten Probe ab, und erhält so diejenige Menge Marmor, die der gebundenen Säure entspricht. Für jeden Centigramm desselben werden 7,3 Milligramm in Rechnung gebracht.

Man habe z. B. in der zweiten Probe den Gewichtsverlust der Marmorstückchen = 10 Gramm gefunden, das sind 1000 Centigramm, was einem Chlorwasserstoffgehalt von 7,3 Gramm entspricht. Die theilweise durch Braunstein und seine Beimengungen gesättigte Säure habe einen Gewichtsverlust des Marmor von 1 Gramm zur Folge gehabt, es sind daher 9 Gramm Marmor weniger gelöst worden, diess entspricht

(0,0100 : 0,0073 = 9,00 : x) 6,57 Chlorwasserstoff.

Die 4,36 Gramme Braunstein erforderten also 6,57 wasserfreien Chlorwasserstoff.

Diess ist weniger, als von 4,36 Grammen ganz reinem Pyrolusit erfordert worden sein würde, daher aus dieser Zahl an und für sich nichts zu folgern ist. Erst dann, wenn man den Braunstein auf seine Leistung als chlorentwickelndes Mittel untersucht hat, ist das Verhältniss zu betrachten, in welchem die verbrauchte Salzsäure zu dem aus derselben Braunsteinsorte entwickelten Chlor steht. Man habe z. B. durch eine der sogleich unten anzuführenden Methoden gefunden, die 4,36 Gramm des fraglichen Braunstein hätten 2,6 Gramm freies Chlor geliefert. Bei Anwendung reinen Pyrolusits soll sich der verbrauchte Chlorwasserstoff (2 Mischungsgewicht) zu dem gewonnenen Chlor (1 Mischungsgewicht) wie 73 : 35,5 verhalten. Man hätte also für Gewinnung der 2,6 Gramm Chlor

(weil 35,5 : 73 = 2,6 : x) 5,34 Gramm wasserfreier Salzsäure

brauchen sollen; es würde aber nach obigem Versuch 6,57 Gramm oder 1,23 Gramm zu viel, das ist anstatt je 100 Theile Chlorwasserstoff 125 Theile verbraucht.

Bei diesem Verfahren ist eine Fehlerquelle unerwähnt geblieben, die sich ergiebt, wenn der Braunstein namhafte Mengen von Eisen enthält. Bei der nur untergeordneten Bedeutung, die eine solche Untersuchung für die Werthung eines Braunsteins hat, mag das Verfahren in der dargelegten Weise hinlängliche Genauigkeit bieten.

b) Prüfung des Braunstein auf den nutzbaren Sauerstoffgehalt.

Die Reihe der Vorschläge von Methoden, den Handelswerth eines Braunstein zu bestimmen, ist ziemlich gross, und sie zerfallen, wie ähnliche Bestimmungsmethoden, in solche, die auf Gewichtsbestimmungen

und solche, die auf messenden Verfahren beruhen. Letztere sind als vorzüglich brauchbar gegenwärtig zu allgemeinerer Anwendung gekommen.

1. Titrirmethoden.

Mohr's Methode beruht auf dem Verhalten oxydirbarer Körper, der Kleesäure oder des schwefelsauren Eisenoxydulammoniak wenn sie mit Braunstein und Salzsäure zusammengebracht werden, und der Bestimmung ihres unverändert gebliebenen Restes durch eine titrirte Chamäleonlösung. Die Wirkung der Chamäleonlösung und des Braunstein mit Salzsäure oder Schwefelsäure auf das Eisenoxydulsalz geht viel energischer vor sich als diejenige auf die Kleesäure, desshalb giebt *Mohr* dem Eisensalz den Vorzug; wir glauben aber dass die Kleesäuretitriranalyse neben den unten anzugebenden einfachen Proben vollständig ausreiche, und lassen diejenige mit dem Eisenoxyduldoppelsalz, die mit mancherlei schwierigen Umständen verbunden ist unerwähnt. Die Volumanalyse mit Kleesäure wird mit der für Alkalimetrie gebrauchten Normalsäurelösung vorgenommen. Das Aeq. des Manganhyperoxyd (MnO_2) in Grammen ist 43,57; ein Zehnteläquivalent ist noch eine etwas zu grosse Menge, man wägt desshalb $\frac{4,357}{2} = 2,178$ Gramm ab. Der Braunstein muss sich in ganz feingepulvertem Zustande befinden und gut getrocknet sein. Das Trocknen geschieht in einer über einer Weingeistflamme stehenden dickwandigen Kupferschale, man rührt das Pulver mit einem Thermometer um und löscht die Flamme wenn letzteres auf 110° C. gestiegen, es steigt auch nach entfernter Flamme noch etwa bis auf 120° C. und diess ist die zweckmässigste Temperatur zur Austreibung des Wassers. Richtig ist, dass bei einer etwa über 200° C. steigenden Erhitzung der Braunstein ohne Sauerstoff zu verlieren noch eine ziemliche Menge Wasser abgiebt, allein diess ist nicht mehr hygroscopische Feuchtigkeit, sondern das chemisch gebundene Wasser des Manganit (MnO, HO), und man hat beobachtet, dass der scharf getrocknete Braunstein schwer richtig zu wägen ist, weil er auf der Wage liegend Feuchtigkeit anzieht.

Die genannte Menge feingepulverten und gut getrockneten Braunsteins giesst man in eine Kochflasche von passender Grösse und lässt aus der Quetschhahnbürette etwa 30 — 40 C.C. Normalkleesäure zufliessen (4,357 Gr. reinen Manganhyperoxyds entsprechen 100 C.C. Normalkleesäure, 40 C.C. also auf die abgewogene Braunsteinmenge entspräche mindestens 80% Manganhyperoxyd), und setzt zuletzt noch etwa 4—5 C.C. konzentrirter Schwefelsäure zu; die Kochflasche bedeckt man mit einem Uhrglase, lässt die Einwirkung vor sich gehen, und fügt nach einiger Zeit, falls bei aufhörender Gasentwicklung am Boden der

Flasche noch unzersetztes Braunsteinpulver zu bemerken ist, noch einige C.C. Kleesäure zu und erwärmt gelinde. Ist die Gasentwicklung wieder zu Ende, so giesst man den trüben flüssigen Inhalt der Flasche vom Bodensatze ab, und zu letzterem noch etwas Kleesäure und Schwefelsäure und erwärmt nochmals bis Alles zersetzt ist. Die in verschiedenen Malen zugefügten Mengen der Kleesäure müssen genau notirt sein. Alle Flüssigkeiten spühlt man in eine Messflasche (siehe Kap. II.) von 300 C.C. und füllt mit destillirtem Wasser bis zur Marke. Ist die Flüssigkeit sehr trübe (von suspendirtem Eisenoxydhydrat), so giesst man sie auf ein Filter, und kann vom Filtrat 100 C.C. in weitere Behandlung nehmen und das Resultat mit 3 multipliziren, da man das Ganze auf 300 C.C. verdünnt hatte.

Die Flüssigkeit wird nun mit etwas Salzsäure oder Schwefelsäure versetzt und auf etwa ihr doppeltes Maass mit Wasser verdünnt. Lässt man einen Tropfen Chamäleonlösung in diese Flüssigkeit fallen, so darf keine Trübung entstehen, da es sonst an Säure fehlt, und es darf kein Chlorgeruch bemerkbar sein, was zu vermeiden ist, wenn gehörig verdünnt wird. Das Titriren erfolgt nun in gewöhnlicher Weise. Man setzt allmälig Chamäleonlösung zu bis diese nicht mehr entfärbt wird und die letzten Tropfen etwa 1 Minute lang stehend die Flüssigkeit blassroth gefärbt lassen. Die Chamäleonlösung ist vorher auf Normalkleesäure titrirt worden. Das Resultat findet man auf folgende Weise. Man reduzirt die verbrauchten Mengen Chamäleon auf Normalkleesäure, multiplizirt mit 3, zieht das Produkt von der ganzen bekannten Menge der verbrauchten Normalkleesäure ab, und multiplizirt den Rest mit 2 (weil man nicht $\frac{1}{10}$ sondern $\frac{1}{20}$ Aeq. Braunstein nahm, und nicht alle 300 C.C. der Lösung sondern nur 100 C.C.) und die gefundene Zahl giebt die Prozente von Manganhyperoxyd an.

Ein Beispiel wird die Rechnungsweise klar machen. Es wurden zu 2,178 Gramm Pyrolusit (oder strahligem Braunstein) 50 C.C. Normalkleesäure gegeben; nachdem diese mit der Schwefelsäure ihre Wirkung beendigt hatten wurde auf 300 C.C. verdünnt, filtrirt und vom Filtrat 100 C.C. abgemessen. Man brauchte 5,8 C.C. Chamäleon zur Oxydation der unverändert gebliebenen Kleesäure. Es war vorher gefunden worden, dass für 4 C.C. Normalkleesäure 18 C.C. Chamäleonlösung gebraucht worden waren, also entsprechen die 5,8 C.C. letztrer 1,28 Normalkleesäure, diese dreimal genommen macht 3,84 und diess von 50 C.C. abgewogen 46,16, was verdoppelt 92,32% Mangansuperoxyd beträgt.

2. Gewichtsanalysen zur Bestimmung des nutzbaren Sauerstoffes im Braunstein.

a) Unter den hieher gehörigen Verfahrensarten ist das bekannteste und zugleich genaueste die von *Will* und *Fresenius* verbesserte, ursprüng-

lich von *Thomson* erdachte Methode, darauf beruhend, dass beim Zusammenbringen von Braunstein, Schwefelsäure und Kleesäure (kleesaurem Kali) diese organische Säure, entsprechend der Menge freiwerdenden Sauerstoffes, zu Kohlensäure oxydirt wird, welche entweicht, so dass aus dem dadurch entstehenden Gewichtsverlust auf die Menge freiwerdenden Sauerstoffes geschlossen werden kann.

$C_2 O_3 + Mn O_2 + So_3$ wird $2 CO_2 + Mn O, So_3$; also durch je ein Aequivalent Mangansuperoxyd (welches 1 Aeq. Sauerstoff abgiebt) werden 2 Aeq. Kohlensäure frei gemacht, oder je 4,36 Gramm Braunstein entwickeln 4,4 Gramm Kohlensäure. Es würden also auch 1,00 Gramm Kohlensäure aus 0,99 Mangansuperoxyd entwickelt werden, weil aber eine weniger als 1 Gramm betragende Menge Kohlensäure etwas wenig ist, verdreifacht man am besten die bezeichnete Menge und wägt 2,97 Braunstein ab; wäre dieser reines Mangansuperoxyd, so entwickelte er 3,00 Gramm Kohlensäure. Bei Anwendung der genannten Braunsteinmenge hat man die entwichene Kohlensäure nur durch 3 zu dividiren, und die gefundene Zahl giebt die Prozente des Braunsteins an reinem Mangansuperoxyd.

Zur Ausführung des Verfahrens werden 2,97 Gramm fein zerriebener Braunstein und 8 Gramm einfach kleesaures Kali (das man durch Lösen des Kleesalzes, Sättigen mit kohlensaurem Kali, Abdampfen und Krystallisiren erhält) in das Kölbchen *A* des Apparates Fig. 32 (siehe Seite 131) gebracht, Wasser bis zu ein Drittel des Kolbeninhaltes zugesetzt, der Pfropf aufgesteckt und der ganze Apparat, nachdem in *B* etwas englische Schwefelsäure gegossen worden, abgewogen. Der Wachspfropf bei *b* ist geschlossen, es wird bei *d* Luft angesaugt, dadurch das Zurücksteigen eines Theiles der Schwefelsäure von *B* nach *A*, und sogleich die Zersetzung des Braunsteins sammt der Kohlensäureentwicklung bewirkt. Nachdem diess etwas nachgelassen, bewirkt man durch neues Ansaugen den Uebertritt einer zweiten kleinen Portion Schwefelsäure und so fort, bis dadurch keine Kohlensäure mehr entwickelt wird, und im Kölbchen *A* kein schwarzes Braunsteinpulver mehr zu bemerken ist. Es wird, sobald man eines Ueberschusses von Schwefelsäure in *A* gewiss ist, der Wachspfropf weggenommen, durch Ansaugen bei *d* die Kohlensäure aus den beiden Flaschen ausgetrieben und nun wieder gewogen. Der Gewichtsverlust ist die Kohlensäure, der, wie schon gesagt, durch 3 getheilt die Prozente von Mangansuperoxyd angiebt.

Dieses Verfahren macht in dem Falle eine Abänderung nöthig, wenn dem Braunstein als Gangart kohlensaure Verbindungen beigemengt sind, die, wie z. B. kohlensaure Kalkerde, begreiflich durch Entweichen ihrer Kohlensäure ein täuschendes Resultat veranlassen würden. Um diess zu vermeiden, wird der abgewogene fein gepulverte Braunstein in das

Kölbchen *A* gebracht, mit zwanzigfach verdünnter Salpetersäure übergossen, wodurch die Kohlensäure ausgetrieben wird, nun das Klare abgeschüttet, der rückständige Braunstein mehrmal mit Wasser übergossen, das auch wieder abgeschüttet wird, und dasjenige, was von Braunsteinpulver mit abgegossen worden, auf einem kleinen Filter gesammelt, etwas nachgewaschen und das Filter sammt den pulverigen Theilchen in den Kolben *A* geworfen. Im Uebrigen wird verfahren, wie oben gesagt, d. h. einfach kleesaures Kali und Wasser zugesetzt, der Apparat zusammengefügt, abgewogen etc.

b) Die nachfolgend beschriebene, der *Fuchs*'schen Eisenprobe nachgebildete Methode soll nach *Nolte* in Clausthal Einfachheit und hinreichende Genauigkeit (etwa bis auf 0,25—0,5 Proz.) miteinander vereinigen. Das Wesen dieser Probe besteht darin, dass der Braunstein für jedes Atom Superoxyd aus Salzsäure ein Atom Chlor entwickeln und dieses wieder 2 Atome Kupfer in Chlorür verwandeln kann. Man übergiesst den Braunstein in einem Kolben mit starker, chemisch reiner Salzsäure, setzt eine überschüssige Menge Kupfer zu und sucht alle Entwicklung von freiem Chlor dadurch zu vermeiden, dass man den Kolben bis zur vollständigen Zersetzung des Braunsteins möglichst kühl hält. Nachher erhitzt man zum Kochen, bis das anfänglich gebildete Kupferchlorid vollständig in Chlorür übergegangen ist. Der Verlust des Kupfers an Gewicht ergiebt dann den Gehalt des Braunsteins, indem 2 Atome gelöstes Kupfer 1 Atom Superoxyd entsprechen.

Hat man ein Mineral zur Untersuchung, welches theilweise oder ganz aus Manganoxydhydrat besteht, so reicht es nicht aus den Kolben kühl zu halten; trotz aller Vorsicht entweicht bei der rapiden Zersetzung des Minerals Chlor und der gefundene Gehalt ist zu niedrig. Diesem Uebelstande ist aber dadurch leicht abzuhelfen, dass man der Probe ein Eisenoxydulsalz in solcher Menge zusetzt, dass alles entwickelte Chlor nur das Eisen höher oxydirt und also nichts davon entweichen kann. Das Resultat der Probe wird dadurch in keiner Weise beeinträchtigt, indem das erzeugte Eisenoxyd (Chlorid) eben so viel Kupfer löst, wie das zu seiner Bildung verwandte Chlor.

Dabei ist erforderlich, dass das angewandte Eisenchlorür von vorn herein ganz vollkommen frei von Chlorid sein muss, wenn man nicht zu hohe Gehalte finden will. Ein solches reines Chlorür erhält man am leichtesten, wenn man eine grössere Menge Eisen in Chlorwasserstoffsäure löst und jedesmal vor dem Versuche der anzuwendenden Menge dieser Lösung sehr wenig Schwefeleisen (oder Schwefelammonium) zusetzt und erwärmt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist. Dabei darf aber kein Schwefeleisen unzersetzt bleiben; es ist desshalb schon aus diesem Grunde gut, wenn die Eisenlösung viel freie Säure enthielt. Man verfährt bei der Probe auf folgende Weise:

Man nimmt ein Gewicht von 6,875 Gramm Braunstein, der entweder scharf getrocknet oder dessen Wassergehalt vorher bestimmt war.

Jene Menge Braunstein könnte genau 10 Gramm Kupfer lösen, wenn er aus chemisch reinem Superoxyd bestände. Es verhält sich nämlich

$$MnO_2 : 2\,Cu = 43,6 : 63,4 = 6,875 : 10$$

Man wird dann der Rechnung überhoben, indem die Zahl Theile, welche das Kupfer nach dem Versuch weniger wiegt, unmittelbar den Prozentgehalt des Braunsteins ausdrückt.

Der Braunstein wird in einen Glaskolben geschüttet und mit der Eisenchlorürlösung, die noch heiss sein kann, übergossen.

Man nimmt so viel Lösung, dass darin etwa 92—95 Theile (Decigramm z. B.) Eisen enthalten sind. Hierauf setzt man das gewogene Kupfer (circa 200 Theile) in Form von schmalen, gekrümmten, aber sehr blanken Streifen und noch etwas heisse Salzsäure hinzu. Der Kolben kommt dann auf's Sandbad und man erhält die Flüssigkeit so lange im Kochen, bis die dunkelbraune Farbe der Lösung hellgelb oder grünlich geworden ist und sich nicht mehr verändert. Die Zersetzung des Braunsteins dauert kaum eine Minute, während dazu sonst 2—3 Stunden erforderlich waren, wobei natürlich viel leichter eine Oxydation des Kupferchlorürs durch Luftzutritt erfolgen konnte, als bei der eben beschriebenen Ausführung des Versuchs.

Kocht die Lösung während der Arbeit zu stark ein, so dass das Kupfer nicht mehr vollständig damit bedeckt ist, oder scheidet sich daraus Kupferchlorür ab, wobei stossweise Kochen eintritt, so giesst man heisse konzentrirte Salzsäure nach. Nach etwa halbstündigem Kochen ist die Zersetzung vollständig erfolgt. Man nimmt den Kolben dann vom Sandbade, füllt ihn mit kaltem oder luftfreiem Wasser, decantirt die vom ausgeschiedenen Kupferchlorür milchige Flüssigkeit und spühlt das rückständige Kupfer rasch mit kaltem Wasser ab, wobei man das daranhaftende schwarze Pulver (ausgeschiedene Kohle) mit einem kleinen Lappen abwischt. Er wird dann rasch auf dem Sandbade getrocknet und gewogen.

Nur in seltenen Fällen wird man Braunstein zur Untersuchung erhalten, der von Eisenoxyd ganz frei wäre. Da dieses aber bei der Probe ebenfalls in Rechnung kommt, ohne jedoch zur Chlorentwicklung beizutragen, so muss man durch einen zweiten Versuch die Menge Kupfer ermitteln, welche bei der Hauptprobe durch das Eisenoxyd gelöst wurde. Zu dem Ende kocht man ebenfalls 6,875 Gramm des Braunsteins mit Salzsäure, bis alle Chlorentwicklung vorüber ist, setzt dann erst etwas Kupferblech 5—10 Gramm dazu und verfährt wie bei der ersten Probe.

Es ergiebt sich ein je nach dem Eisengehalt schwankender Kupferverlust (wonach sich jener Gehalt berechnen lässt). Zieht man diesen

von dem bei der ersten Probe gefundenen ab, so erhält man direkt die Zahl der Prozente, welche der Braunstein an Superoxyd enthielt. Gab z. B. die erste Probe 78, die zweite 6 Gramm Verlust an Kupfer, so enthielt der Braunstein 78 — 6 = 72 Proz. Superoxyd.

Erkannt werden die Manganverbindungen daran, dass sie mit Borax oder Phosphorsalz, vor dem Löthrohr in der äussern Flamme erhitzt, amethystrothe Gläser geben. Wird eine kleine Menge einer manganhaltigen Substanz auf schmelzendes chlorsaures Kali (das aber selbst manganfrei sein muss) geworfen und kurze Zeit im Schmelzen erhalten und dann erkaltet, so färbt sich das Salz rosenroth, oder pfirsichblüthfarben.

§ 52. **Eisen und seine Verbindungen.**

1. **Eisen** (Guss- oder Roheisen, Stab- oder Schmiedeeisen, Stahl) enthält zuweilen von metallischen Beimengungen Kupfer (siehe Kap. III.) oder Arsen, worüber die Marsh'sche Probe entscheidet (siehe Kap. VI.). Aber unter den nicht metallischen Körpern sind einige, die häufige Begleiter der verschiedenen Eisensorten sind, so: Schwefel, nachweisbar durch Lösen in Salpetersäure und Versetzen der Lösung mit etwas salpetersaurer Baryterde, wodurch, im Fall dass Schwefel (nun in Schwefelsäure verwandelt) vorhanden war, ein weisser Niederschlag von schwefelsaurer Baryterde erfolgt. Im Gusseisen vornehmlich findet sich ausserdem Kohlenstoff, Kiesel und Phosphor. Der Kohlenstoff ist in verdünnter kalter Salpetersäure nicht viel löslich, und findet sich beim Lösen der Metalle im Rückstand als braune oder schwarze, lockere entzündliche Masse. Wird Eisen, das diese Substanzen enthält, in Salpetersalzsäure gelöst, so bleibt nur ein kleiner Rückstand, aus einem Theil der Kieselsäure und Graphit (Kohlenstoff) bestehend. Die Lösung enthält den andern Theil der Kieselsäure und den Phosphor, letztern als Phosphorsäure. Man dampft ein, ohne von dem Rückstand abfiltrirt zu haben bis zur Trockne. Nun übergiesst man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure, wobei alle Kieselsäure mit dem Graphit ungelöst bleibt. Durch Filtriren und Glühen des Rückstandes auf dem Filter gewinnt man die Kieselsäure, während der Graphit bei Luftzutritt verbrennt.

Zur Kontrole wird auf Platindraht eine Sodaperle geblasen; die Kieselsäure darin aufgenommen, wird zu einem ganz klaren farblosen, auch nach der Abkühlung unverändert bleibenden Glase gelöst.

Man fällt die abfiltrirte Lösung des Eisens mit kohlensaurem Natron (mit Vermeiden eines Ueberschusses), filtrirt, trocknet und glüht das (Phosphorsäure haltende) Eisenoxydhydrat mit der vierfachen Menge trocknen kohlensauren Natrons. Die Phosphorsäure geht an das Natron; durch Auswaschen und Filtriren erhält man sie in Lösung, man setzt

der Lösung Salzsäure zu (um das kohlensaure Natron zu zerlegen) und fällt mit einer Lösung von Bittersalz unter Zufügen von etwas Salmiak die Phosphorsäure als phosphorsaure Bittererde. Es hat übrigens viel grössere Wichtigkeit, diese Stoffe ihrer Menge nach zu bestimmen, als bloss ihre Gegenwart nachzuweisen, da sie in ganz geringer Menge selten fehlen und nichts schaden. Man kann zu diesem Ende das folgende Verfahren einschlagen.

Schmiedeeisen, weiches Gusseisen und ungehärteter Stahl werden in Feilspähne oder Drehspähne verwandelt, hartes Gusseisen wird in einem Eisenmörser zerstossen. Sämmtliche Pulver müssen möglichst fein gesiebt sein.

Zur Bestimmung des Schwefels werden 10 Gramm Eisen abgewogen, in einen Glaskolben mit doppelt durchbohrtem Kork gebracht, worin eine gerade Trichterröhre bis auf den Boden reichend und eine winkelförmige Röhre steckt. Der Kork sitzt fest auf; durch das Trichterrohr wird Salzsäure zugegossen, es entweicht Wasserstoffgas, dem bei Schwefelgehalt des Eisens Schwefelwasserstoff beigemengt ist. Das Gas leitet man in eine Lösung von Kupferchlorid. Diese Lösung befindet sich in zwei oder drei, mit einander verbundenen Woulff'schen Flaschen. Der Schwefelwasserstoff schlägt Schwefelkupfer nieder, welches auf einem Filter gesammelt und behandelt wird wie im folgenden Kapitel bei Bestimmung des Kupfers angegeben ist.

Bestimmung von Kiesel und Phosphor. Man löst das Eisen in Salpetersäure, dampft ab und erhitzt den Rückstand in der Abdampfschale möglichst stark. Nun mengt man ihn mit seinem 4fachen Gewicht wasserfreien kohlensauren Natrons und glüht. Nach dem Glühen übergiesst man mit Wasser und filtrirt; Filtrat und Waschwasser werden mit reiner Salpetersäure angesäuert und zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit Wasser behandelt; was ungelöst bleibt, ist Kieselsäure, die auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und nach dem Glühen gewogen wird; nach Abzug der Filterasche erhält man das Gewicht der Kieselsäure. Das Filtrat enthält die Phosphorsäure.

Zur Bestimmung des Kohlenstoffes hat man zwei Arbeiten auszuführen, wenn man erfahren will wie viel freier mechanisch eingeschlossener (Graphit), und wie viel gebundener Kohlenstoff vorhanden ist.

Die Bestimmung der Gesammtmenge des Kohlenstoffs geschieht durch die organische Elementaranalyse jedenfalls am genauesten. Es werden zu dieser etwa 10 Gramm des fraglichen Eisens als möglichst feines Pulver angewendet. Die Ausführung der Analyse findet man Kap. XIX.

Die Menge des Graphit wird gefunden, indem man etwa 10 Gramm des Eisens in Salzsäure löst, filtrirt und den Rückstand gut auswascht.

Er kann neben Graphit noch Kieselsäure und eine humusartige Substanz, von dem gebundenen Kohlenstoff herrührend, enthalten. Letztere beiden werden durch Behandeln des vom Filter vollständig abgespühlten Niederschlags in eine kleine Kochflasche und Behandeln mit Aetznatronlauge gelöst. Der Graphit bleibt ungelöst und wird auf ein kleines in getrocknetem Zustand vorher gewogenes Filter gebracht, ausgewaschen, bei etwa 120° C. getrocknet und gewogen. Zieht man den Graphit von dem Gesammtgehalt an Kohlenstoff ab, so erhält man die Menge des gebundenen Kohlenstoffes.

2. **Schwefelsaures Eisenoxydul** (Eisenvitriol). Er soll aus meergrünen, hellen, nicht theilweise verwitterten (weissüberzogenen), oder durch Lufteinfluss oxydirten (braunfleckigen) Krystallen bestehen, die beim Zerreiben und Trocknen bei 100° Cels. 44% Wasser verlieren. In Wasser muss er sich vollständig lösen lassen.

Die Lösung desselben darf durch Schwefelwasserstoff nicht getrübt werden; ein blankes Eisenblech in dieselbe gestellt darf nicht einen rothen Ueberzug annehmen, und mit Ammoniak versetzt darf die über dem Niederschlag befindliche Flüssigkeitsschicht nicht blau erscheinen (Kupfer). Der mit Ammoniak erzeugte Niederschlag soll nicht zu dunkelgrün oder braun sein, sondern höchstens schmutzig grünweiss (Eisenoxydsalz). Nach dem Abfiltriren der mit Ammoniak versetzten Lösung und Abdampfen darf nicht ein weisser Niederschlag sich bilden (Zink). Auch soll die mit überschüssigem Aetznatron versetzte Lösung, von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirt, nach dem Sättigen mit Säuren und Zusetzen von gelöstem kohlensaurem Natron nicht einen Niederschlag geben (Zinkoxyd, und namentlich Thonerde, die sich in vielen Eisenvitriolsorten in namhafter Menge als Alaun findet und zu mehreren Verwendungen sehr schädlich ist).

3. **Schwefelsaures Eisenoxyd.** Das trockne neutrale Salz ist weiss, löst sich in Wasser nicht sehr leicht, aber vollständig mit röthlichbrauner Farbe auf. In Schwefelsäure ist es nicht löslich.

Da es meist aus Eisenvitriol gemacht wird, so sind die in diesem vorkommenden Verunreinigungen auch hierin zu suchen. Ob es Salpetersäure enthält, erfährt man durch einen Tropfen schwefelsaurer Indigolösung, die damit erwärmt sich entfärben muss, wenn diese Säure vorhanden ist. Lösung von rothem Blutlaugensalz darf mit der Lösung desselben keinen blauen Niederschlag hervorbringen (Eisenoxydulsalz).

Der Eisenalaun ist auf dieselbe Weise zu untersuchen, wie die eben aufgeführten beiden schwefelsauren Eisensalze.

4. Das **salpetersaure Eisenoxyd** kommt flüssig im Handel vor, soll eine vollkommene Lösung sein, deren Stärke durch das Aräometer zu prüfen ist. Man prüft auf Schwefelsäure (weil zuweilen Eisen-

vitriol, der mit Salpetersäure behandelt worden, anstatt des reinen Salzes in den Handel kommt), indem man eine Probe davon mit destillirtem Wasser verdünnt und einige Tropfen einer Lösung von Chlorbaryum zusetzt. Erfolgt ein weisser in Salzsäure nicht löslicher Niederschlag, so ist Schwefelsäure zugegen; nur eine namhafte Menge dieser letztern lässt aber auf die angedeutete vorschriftswidrige Bereitungsart schliessen; geringere Schwefelsäurespuren können von Beimengungen der Salpetersäure herrühren und haben für die meisten Zwecke keinen schädlichen Einfluss. Ob Ueberschuss von Salpetersäure sich darin befinde, prüft man durch Verdünnen mit Wasser und Kochen, wodurch, wenn nicht viele Salpetersäure im Ueberschuss vorhanden ist, ein basisches Salz als bräunliches Pulver niederfällt. Etwas überschüssige Salpetersäure soll vorhanden sein; ob diess nicht in zu grossem Maasse stattfinde, erkennt man durch Zusatz trockner Eisenfeile und Stehenlassen in mässiger Wärme während einiger Stunden, wobei sich nicht rothe Dämpfe von salpetriger Säure entwickeln dürfen.

5. **Essigsaures Eisenoxydul** und essigsaures Eisenoxyd (Eisenbeitze, Eisenbrühe, holzessigsaures Eisen, Schwarzbeitze).

Das aus Essig oder Holzessig bereitete flüssige Produkt ist auf sein spezifisches Gewicht (siehe Anhang, Aräometrie) zu untersuchen. Für die meisten Anwendungen soll das Eisen als Oxydul sich darin befinden. *Runge* empfiehlt eine höchst einfache Probe — Eintauchen des Fingers — wodurch die Haut einen eigenthümlichen, unangenehmen, lang haftenden Eisengeruch (neben dem Essig- oder Holzessiggeruch) annehmen soll, wenn Oxydulsalz vorhanden, wogegen diess nicht geschehen soll, wenn das Eisen nur als Oxyd zugegen ist. Man prüft übrigens auf den Oxydgehalt der Brühe durch Zusatz einiger Tropfen der Lösung von Blutlaugensalz; wenn hierdurch eine starke blaue Fällung entsteht, ist gleichzeitig Oxydsalz vorhanden. Wird eine Lösung des Oxyd- und oxydulhaltigen Salzes mit fein zerriebener Kreide in einer Flasche geschüttelt, so wird das Eisenoxyd als braunes Hydrat niedergeschlagen, das Oxydul bleibt in Lösung. Wenn man von zwei gleichen Portionen der Eisenbrühe die eine mit Salpetersäure kocht, um Alles in Oxyd zu verwandeln, und daraus mit Aetznatron oder kohlensaurem Natron das Eisenoxyd fällt, sammelt, auswascht, glüht, abwägt; die andere zuerst mit Kreide schüttelt, dann filtrirt, auswascht, das Filtrat mit Salpetersäure erwärmt, mit Aetzammoniak fällt, den Niederschlag sammelt, auswascht, glüht und abwägt, so kann man aus der Differenz des Gewichtes der beiden Niederschläge zu technischem Zweck genau genug auf das Verhältniss des Oxydulsalzes zum Oxydsalze schliessen. Der Rest nach Abzug des zweiten Niederschlages vom ersten giebt das Eisenoxyd; das Eisenoxydul berechnet sich aus dem zweiten Niederschlag, indem je 80 Gewichtstheile desselben als 72 Eisenoxydul berechnet

werden. Genauere Bestimmungsmethoden von Eisenoxydul und Oxyd siehe am Schlusse des Kapitels B. Trennung und Bestimmung der Metalle der Eisengruppe.

Eine sehr wesentliche Prüfung ist die auf Eisenvitriollösung. Zusetzen von Chlorbaryumlösung zu der verdünnten Eisenbrühe: weisser Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich ist — Schwefelsäure.

Durch Abwägen einer gewissen Menge der Eisenbrühe, Sammeln, Auswaschen, Trocknen und Abwägen des durch Chlorbaryum erzeugten Niederschlages (vgl. Schwefelsäurebestimmung Kap. VI.) kann man die Menge des Eisenvitriols berechnen, die zugesetzt worden. Man darf auf je 10 Gewichtstheile des niedergeschlagenen schwefelsauren Baryt 11 Gewichtstheile Eisenvitriol annehmen. Anstatt des Eisenvitriols soll zuweilen sogar Mutterlauge von der Eisenvitriolbereitung zugefügt werden, auf welche die Untersuchung in der nämlichen Weise, wie auf Eisenvitriol, zu führen ist.

6. **Eisenchlorür** und **Eisenchlorid**, salzsaures Eisenoxydul und salzsaures Eisenoxyd.

Man prüft das salzsaure Oxydul mittelst Blutlaugensalz, wodurch nur ein blassblauer Niederschlag hervorgebracht werden soll, oder mit Ammoniak, wodurch ein grünlicher (nicht brauner) Niederschlag erzeugt werden muss, auf einen Gehalt von Oxydsalz, der übrigens, wenn auch nicht reichlich, doch in geringerer Menge immer vorhanden sein wird.

Das salzsaure Eisenoxyd ist auf Oxydul zu prüfen mit rothem Blutlaugensalz, womit keine blaue Fällung erfolgen darf. Es kann übrigens, wie oben beim essigsauren Eisenoxyd angegeben, auf Oxydul geprüft werden, oder wie bei der Eisenbestimmung, siehe dieses Kap. B. verfahren werden, wenn man den Gehalt der beiden Salze bestimmen will. Das Salz soll nicht freie Salpetersäure enthalten, was an dem Chlorgeruch beim Erhitzen der Lösung in einem Reagenzgläschen erkennbar ist. Beide sind auf Kupfer zu prüfen durch Einstellen eines blanken Eisenstückes, das sich nicht roth überziehen darf.

7. **Kaliumeisencyanür** und **Kaliumeisencyanid** (Ferrocyankalium und Ferridcyankalium, gelbes und rothes Blutlaugensalz, gelbes und rothes blausaures Kali).

Im krystallisirten Zustand sind beide Salze nur selten mit schädlichen Beimengungen in beträchtlicher Menge versetzt. Man prüft das gelbe Blutlaugensalz auf kohlensaures Kali durch Einlegen eines Krystalles in verdünnte Salzsäure, wodurch keine Gasentwicklung erfolgen darf. Auf schwefelsaures Kali werden beide Salze geprüft durch Lösen, Ansäuern der Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure und Zusatz von Chlorbaryum, wodurch im Falle des Zugegenseins von Schwefelsäure ein weisser Niederschlag erfolgt, der in Säuren unlöslich ist.

Chlorverbindungen sind im krystallisirten rothen Blutlaugensalz immer spurweise vorhanden, in den flüssig in den Handel kommenden dagegen in grosser Menge vorfindlich. Das Chlor ist nachzuweisen und, wenn man will, zu bestimmen durch Mengen einer abgewogenen Probe der Verbindung mit der doppelten bis dreifachen Menge reinen Salpeters und der zehnfachen wasserfreien kohlensauren Natrons, Glühen in einem Tiegel, Lösen in destillirtem Wasser, Versetzen mit reiner Salpetersäure bis zur sauern Reaktion und Bestimmen des Chlor durch titrirte Silberlösung wie bei Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure Kap. VI. § 28. angegeben ist.

Das flüssige, rothe, blausaure Kali ist noch andern willkührlichen Verfälschungen ausgesetzt und immerhin ein weit weniger zuverlässiges Präparat, als das krystallisirte Salz.

Es gehört hieher das sogenannte Blaupulver, das nach einigen Schriftstellern ein Nebenprodukt bei der Bereitung des gelben Blutlaugensalzes sein soll, vielleicht aber gelegentlich der Bereitung rothen Blutlaugensalzes, oder durch unvollkommenes Einleiten von Chlor in trockenes gelbes Blutlaugensalz gewonnen wird. Bei diesem Salz ist zuerst die Löslichkeit zu untersuchen; eine abgewogene Menge wird mit Wasser übergossen, auf einen Filter gebracht, ausgewaschen, der Rückstand gut bei 100° Cels. getrocknet und gewogen. Dieser Rückstand wird dann mit etwas Aetznatron gekocht und soll dabei sich bis auf wenig Eisenoxyd lösen; ein körniges Pulver verriethe absichtliche oder zufällige, nicht von der Darstellungsart herleitbare Beimengungen, Sand, Thon etc. Das Filtrat ist nun zu prüfen, wie oben für das gelbe und rothe Blutlaugensalz angegeben worden. Man überzeugt sich ferner, ob es nicht ein Gemisch des gelben und rothen Salzes ist, wenn man einige Tropfen Eisenchloridlösung zusetzt, wodurch eine blaue Fällung erfolgt, im Falle gelbes Blutlaugensalz zugegen ist.

Die Prüfung gelben und rothen Blutlaugensalzes auf ihren Gehalt an reinem Kaliumeisencyanür wird vorgenommen wie unten bei Berlinerblau angeführt ist.

8. **Eisencyanürcyanid** (Berlinerblau, Pariserblau, blausaures Eisen).

Das reine Pariserblau ist ein dichter tiefblauer Körper von muschligem Bruch mit Metallglanz. Das Berlinerblau ist etwas heller und von erdigem Ansehen, und enthält mehrere Beimischungen, z. B. Alaunerde, Zinkoxyd, Thon, Kreide, Gyps etc. Man findet die meisten dieser Stoffe am sichersten und kann auch am leichtesten ihre Mengen bestimmen, wenn man die Cyanverbindungen zuerst zerstört. Diess geht am leichtesten vor sich durch Mengen des abgewogenen Pulvers derselben mit einem gleichen Gewichtstheil salpetersaurem und 3fachen

Gewichtstheilen schwefelsaurem Ammoniumoxyd. 2 Gramm Substanz sind eine passende Menge. Das Gemenge wird unter Vermeidung aller Verluste in eine kleine tubulirte Retorte gebracht, diese mit einer Vorlage ohne alle Dichtung verbunden und über einer Weingeistlampe erhitzt. Alle basischen Körper mit Ausnahme des Ammoniak bleiben in der Retorte zurück. Man bringt Wasser und etwas Chlorwasserstoffsäure zu dem Rückstand und erwärmt, derselbe wird sich hiebei, wenn nicht Schwerspath, Gyps, Sand, Thon u. s. w. dem blauen Farbestoff zugemischt war, lösen. Die Lösung dient zum Nachweis der oben genannten, oft als Zusatz zu Berlinerblau gefundenen Körper. Wird die salzsaure Lösung von dem ungelösten Theil durch Filtriren getrennt und zu einem Theil derselben etwas kleesaures Ammoniak gesetzt, so erfolgt eine Trübung, wenn Kalkerde vorhanden war. Sie ist in Form von Gyps zugesetzt, wenn gleichzeitig nachgewiesen werden kann, dass das Filtrat das man nach dem Kochen der blauen Farbsubstanz mit verdünnter Salzsäure und Abscheiden des Niederschlags erhält mit Chlorbaryumlösung eine Fällung von schwefelsaurem Baryt erzeugt, und auf kohlensaure Kalkerde ist zu schliessen, wenn die blaue Farbmasse mit verdünnter Salzsäure behandelt aufbraust. Ein anderer Theil des in Salzsäure aufgenommenen Retortenrückstandes wird mit Aetznatronlösung im Ueberschuss übergossen, die Flüssigkeit gekocht und von dem braunen Niederschlag, der dadurch entsteht, getrennt; es zeigt Schwefelwasserstoffwasser derselben zugesetzt die Gegenwart von Zinkoxyd an, indem dadurch weisse Flocken entstehen; wird ein anderer Theil dieser alkalischen Lösung zuerst mit Salzsäure gesättigt, dann mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, so erfolgt bei Gegenwart von Thonerde ein weisser flockiger Niederschlag.

Wird einem Theil der salzsauren Lösung Aetzammoniak zugesetzt, von dem Niederschlag durch Filtration getrennt, und der Lösung phosphorsaures Natron und etwas Ammoniak zugefügt, so entsteht bei Gegenwart von Bittererde ein weisser Niederschlag.

Schwerspath und Gyps bleiben erstrer ganz, letztrer zum Theil in dem in Salzsäure unlöslichen Theil des Retortenrückstandes und lassen sich erkennen durch Mengen des Pulvers mit Kohle und Glühen in einem Platintiegel. Die Gegenwart dieser Körper wird angezeigt, wenn die erkaltete Masse mit Chlorwasserstoffsäure und Wasser übergossen den Geruch des Schwefelwasserstoffs entwickelt, in der dadurch erhaltenen verdünnten Lösung wird Baryterde durch Schwefelsäure, Kalkerde durch kleesaures Ammoniumoxyd nachgewiesen.

Sogenanntes Waschblau ist oft mit Stärkmehl versetztes Berlinerblau; es wird mit Wasser gekocht zur steifen Gallerte, die nach dem Versetzen mit verdünnter Schwefelsäure durch weiteres Kochen wieder dünn wird.

Soll die Bestimmung der Beimengungen ihrer Menge nach vorgenommen werden, so ist nach vorangegangener qualitativer Prüfung mit einer bestimmten Menge der Farbsubstanz die Zerlegung wie angegeben vorzunehmen und die Trennung und Bestimmung der Basen nach dem am Schlusse dieses Kapitels B., ferner nach den in den Kapiteln VII., VIII. und IX. angegebenen Methoden vorzunehmen.

Die Gehaltsbestimmung des Blutlaugensalz, der Schmelze und des Berlinerblau ist auf folgendem Wege ausführbar.

Man wägt von

gelbem Blutlaugensalz oder einer Schmelze	42,222 Gramm	oder	2 Aeq.
rothem Blutlaugensalz	32,933 ,,	,,	1 ,,
Berlinerblau	28,666 ,,	,,	$^2/_3$,,

(jedes in Decigrammen gedacht) ab.

Das gelbe Blutlaugensalz (Fe Cy, 2Ka Cy + 3 aq) lässt sich durch verschiedene Oxydationsmittel in rothes Blutlaugensalz umwandeln, so auch durch Chamäleonlösung. Auf 2 Aequivalente dieses Salzes = 422 bedarf es hiezu ebensoviel Chamäleonlösung als auf 1 Aequivalent Kleesäure, um diese in Kohlensäure umzuwandeln. Man kann also leicht auf den Kleesäuretitre (1 Aeq. = 63 Gr. C_2O_3 + 3 aq. auf 1 Liter Flüssigkeit) reduziren. 100 C.C. dieser Flüssigkeit = $^1/_{10}$ Liter = 6,3 Gr. Kleesäure (C_2O_3 + 3 aq.) fordern also ebensoviel Chamäleonlösung als die genannte Menge (42,222 Gr.) Kaliumeisencyanür.

Das Verfahren ist das: Die Schmelze oder das Blutlaugensalz wird, nachdem genau gewogen worden, in Wasser gelöst, die Lösung in einer Porzellanschale mit etwas Salzsäure stark angesäuert und dann mit Chamäleonlösung aus der Bürette versetzt, bis die Farbe der letztern nicht mehr verschwindet. Die Anzahl Kubikcentimeter des Chamäleon werden auf Normalkleesäure berechnet und die gefundene Anzahl Kubikcentimeter dieser Säure entspricht den Prozenten an reinem Kaliumeisencyanür, die in dem Blutlaugensalz oder der Schmelze enthalten sind.

Rothes Blutlaugensalz oder Blaupulver u. s. w. wird in der angegebenen Menge abgewogen und zuerst durch ein reduzirendes Mittel in gelbes Blutlaugensalz umgewandelt. Zur Reduktion kann Eisenvitriollösung unter gleichzeitigem Hinzufügen von überschüssiger Aetznatronlauge dienen, es wird Eisenoxydul und Oxyd gefällt und die Lösung ist eine Ferrocyankalium- oder Kaliumeisencyanürlösung mit überschüssigem Alkali. Man filtrirt, wascht und verdünnt die Flüssigkeit auf 300 C.C., wovon 100 genommen und ganz ebenso behandelt d. h. mit Salzsäure übersättigt und mit Chamäleonlösung austitrirt werden. Das gefundene Resultat, das man durch eine zweite Probe mit 100 C.C. Lösung controliren kann, wird natürlich mit 3 multiplizirt.

Berlinerblau. Das eigentliche Berlinerblau enthält auf 7 Aeq. Eisen 9 Aequivalente Cyan (3 Fe Cy, 2 $Fe_2 Cy_3$) und das Aequivalent

desselben ist = 430. Wird ein Aequivalent dieser Verbindung mit Aetznatronlauge gekocht, so wird Eisenoxydhydrat niedergeschlagen und 3 Aequivalente Ferrocyankalium gehen in Lösung. Weil man aber oben zur Prüfung des Ferrocyankalium nur 2 Aequivalente anwandte, bedarf es auch nur $^2/_3$ Aeq. Berlinerblau. Die alkalische Lösung wird abfiltrirt, auf 300 C.C. verdünnt, davon 100 C.C. zur Probe genommen und mit diesen verfahren wie oben angegeben, d. h. mit Salzsäure versetzt und mit Chamäleonlösung austitrirt. Das Resultat wird mit 3 multiplizirt, auf Kleesäuretitre reduzirt und die entsprechenden C.C. der Normalkleesäure als Prozente reinen Berlinerblaus in Rechnung gebracht.

Es muss hiezu bemerkt werden, dass ein reines Berlinerblau von obiger Formel sich wohl nicht im Verkehr finden lassen werde. Es enthält immer Wasser und etwas von dem Fällungsmittel, abgesehen von absichtlichen Beimischungen um die Farbe zu verdünnen, von welchen oben die Rede war. Ferner giebt es je nach der Darstellung blaue Eisencyanverbindungen von andern Formeln als die obige. Um einen Anhaltpunkt zu haben wie viel Prozente reinen Berlinerblaus man etwa in einem guten Präparat erwarten darf, kann man feinstes Pariserblau der beschriebenen Untersuchung unterwerfen und dessen Gehalt in Prozenten notiren, um bei allen spätern Untersuchungen fraglicher käuflicher Sorten mit demselben vergleichen zu können.

Erkannt werden die Eisenverbindungen dadurch, dass sie, mit Salpetersäure erwärmt, so dass sie sich als Oxyde in Lösung begeben, nach starker Verdünnung, mit Lösung von gelbem Blutlaugensalz blaue Niederschläge liefern. Oxydulsalze geben mit diesem Reagens nur blassblaue Fällungen. Oxydsalze sollen mit rothem Blutlaugensalz keine Niederschläge erzeugen, dagegen durch Gallustinktur dunkelblau gefärbt werden.

Ueber das Verhalten der ungelösten Eisenverbindungen vor dem Löthrohr siehe Kap. III. Vorprüfung.

Ueber Bestimmung und Trennung des Eisens von andern Körpern siehe am Schluss des Kapitels sub B.

§ 53. **Kobaltverbindungen.**

Unter den technischen Verwendungen der Kobalterze ist die namhafteste, beinahe die einzige, die zur Blaufarbebereitung.

Es befinden sich im Handel zerpochte, rohe, oder geröstete Erze, letztere zuweilen mit Sand vermengt, unter dem Namen Zaffer oder Safflor; dann die Smalte, ein mit Kobaltoxydul gefärbtes, zu Pulver zerpochtes Kaliglas.

In den ungerösteten Erzen sind Schwefel und ausserdem, wie in den gerösteten, Arsen, Eisen, Kupfer, Blei, Nickel, Wismuth die gewöhnlichen Begleiter des Kobalt. Gilt es in einer dieser Verbindungen

diese Körper nachzuweisen und den Kobaltgehalt zu bestimmen, so lässt sich folgendes Verfahren anwenden.

Eine abgewogene Menge zum zartesten Pulver zerriebenen Erzes oder Smalte wird mit ihrem doppelten Gewicht Salpeter und ebensoviel wasserfreiem kohlensaurem Natron zusammengerieben und in einem Platintiegel (ein Porzellantiegel kann seine Stelle versehen) längere Zeit geschmolzen. Die Masse wird mit warmem Wasser übergossen, worin sich arsensaures und schwefelsaures Kali (zum Theil auch Kieselsäure) lösen. Man kann, um die Scheidung dieser Körper vorzunehmen, mit Salzsäure ansäuern, auf dem Wasserbade in einer Porzellanschale zur Trockne verdampfen, mit Wasser und wenig Salzsäure übergiessen und von der jetzt ungelösten Kieselsäure abfiltriren, im Filtrat mittelst Chlorbaryum die Schwefelsäure ausfällen, von dem Niederschlag, nachdem er sich in der Wärme stehend abgesetzt hat, abfiltriren, auswaschen, in das Filtrat genugsam Schwefelwasserstoffgas leiten, einige Zeit bedeckt stehen lassen, dasselbe erhitzen und von dem gebildeten Schwefelarsen abfiltriren. Aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryt wird die Schwefelsäure, aus dem des Schwefelarsens das Arsen durch Rechnung gefunden. Das in Wasser Ungelöste wird mit Salzsäure in einer Schale übergossen, auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft, wieder in Wasser unter Zusatz von wenig Salzsäure aufgenommen und vom Ungelöstgebliebenen abfiltrirt. (Das Ungelöste ist Kieselsäure oder Sand und kann auf dem Filter ausgewaschen, geglüht und sein Gewicht zu dem der oben ausgeschiedenen Kieselsäure addirt werden.)

Im Filtrat sind nun enthalten mehrere Metalloxyde in salzsaurer Lösung. Wird Schwefelwasserstoffgas in die Lösung geleitet und filtrirt, so werden Kupfer, Blei und Wismuth abgeschieden. Man kann diesen Schwefelmetall-Niederschlag in Salpetersäure lösen und die einzelnen Metalle darin nachweisen, wie in Kap. III. angegeben. Man trennt nun das Eisen von dem Kobalt und Nickel dadurch, dass man zu der Lösung sehr vorsichtig Lösung von kohlensaurem Natron, jedoch nicht bis zur völligen Sättigung, und zuletzt etwas essigsaures Natron zusetzt und kocht, wodurch das Eisen als Oxydhydrat gefällt wird, und gesammelt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen werden kann.

Um noch das Kobalt und Nickel zu trennen, vergleiche man die Scheidungs- und Bestimmungsmethoden, die sub B. unten in diesem Kapitel angegeben sind.

Erkennungsmittel des Kobalt. Die Kobaltverbindungen ertheilen der Boraxprobe vor dem Löthrohr eine schöne blaue Farbe.

Die Bestimmung und Trennung des Kobalt von andern Metallen siehe am Schlusse dieses Kapitels sub B.

§ 54. **Nickel und seine Verbindungen.** Das metallische Nickel enthält zuweilen Blei, Kupfer, Arsen, Mangan, Kobalt und Eisen. Die Nachweisung und Bestimmung des Arsen ist bei weitem am wichtigsten. Ueber erstere siehe Kap. III, über letztere Kap. XII. B.

Die Untersuchung der Nickelerze auf ihren Gehalt an Metall kann auf dieselbe Weise vorgenommen werden, wie im vorhergehenden § für die Kobalterze angegeben ist, man vergleiche unten B.

Die Nickelsalze werden mit Soda gemengt, auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, leicht reduzirt und bilden ein graues magnetisches Metallkorn. Mit Borax in der äussern Flamme liefern sie ein dunkelweingelbes, in der Kälte blassgelb werdendes Glas.

Die Bestimmung des Nickel und dessen Trennung von andern Metallen siehe am Schlusse dieses Kapitels sub B.

§ 55. **Uranverbindungen.**

Von denselben haben einige nur Anwendung zu Schmelzfarben, so das künstliche Uranoxyduloxyd und das natürliche, die Pechblende, oder Uranpecherz.

Man erkennt das Uran vor dem Löthrohr, indem seine Oxyde mit Phosphorsalz sowohl in der äussern, als innern Flamme grüne, und mit Borax in der äussern Flamme gelbe, in der innern grüne Gläser liefern. (Kupferoxyd, Chromoxyd, Eisenoxyd, obschon diese sich mit Borax in der äussern Löthrohrflamme anders verhalten, könnten den Ungeübten täuschen, man vergleiche aber die Mittel zu ihrer Erkennung an den betreffenden Orten.)

§ 56. **Chromverbindungen.**

1. **Chromoxyd,** Chromgrün (Guignet's Grün, Vert de Guignet, nicht zu verwechseln mit dem Gemisch aus Chromgelb und Blau), eine Malerfarbe, besonders Schmelzfarbe, aber auch in neuerer Zeit im Zeugdruck gebraucht.

Dasselbe ist in allen Säuren nur wenig löslich; nur bei lange dauernder Digestion mit Schwefelsäure löst es sich in dieser. Etwaige Beimengungen, von der Darstellung herkommend oder in betrügerischer Absicht zugesetzt, lassen sich erkennen, da sich die meisten in Wasser (wie Chlorkalium, Schwefelkalium, schwefelsaures Kali, die durch unvollkommenes Auswaschen bei der Darstellung an demselben haften können), oder in Salzsäure (wie absichtlich zugesetztes Chromgelb, Berggrün, Kreide etc.) lösen lassen. Diese Farbe ist ein nicht unbedeutender Handelsartikel, gebräuchliche Verfälschungen derselben sind nicht bekannt. Mit Salpeter zusammengerieben und geschmolzen muss das Chromoxyd, wenn nicht zu wenig Salpeter genommen worden, eine gelbe, in Wasser vollkommen lösliche Masse liefern.

2. **Chromchlorid**, in jüngster Zeit als pfirschblüthrothe Malerfarbe empfohlen, ist in Wasser, und zwar heissem, durch längere Digestion

etwas löslich, soll, mit Salpeter zusammengerieben und erhitzt, sich ebenso wie das Chromoxyd verhalten. Für sich erhitzt wird es grün, indem es sich in Chromoxyd verwandelt.

3. **Schwefelsaures Chromoxyd.** Die Lösung dieses, gleichzeitig aber schwefelsaures Kali haltenden Salzes ist als grüne Tinte und als Zusatz zu grünen Firnissen empfohlen. Durch Verdünnen mit Wasser und Zusatz von Aetzammoniak schlägt sich eine graulichgrüne Masse daraus nieder und die darüber stehende Flüssigkeit ist farblos. (Grüne Tinte aus Kupfersalzen — Grünspahn etc. — würde hiebei eine blaue Lösung geben.)

4. **Einfach und doppelt chromsaures Kali.** Das erstere Salz bildet gelbe, das zweite rothe Krystalle; beide Salze sind in Wasser vollkommen löslich. Von Verunreinigungen, die im ersten Salze sich häufiger treffen, als im letztern, sind zu nennen:

1) Schwefelsaures Kali. Durch Lösen des Salzes, Ansäuren mit Salpetersäure und Zusatz von Chlorbaryum nachzuweisen, da diess einen weissen Niederschlag erzeugt. In einer abgewogenen Menge des Salzes kann durch das nämliche Verfahren, Sammeln, Auswaschen, Trocknen und Abwägen des schwefelsauren Baryt die Menge des schwefelsauren Kali bestimmt werden. (Je 116,5 Gewichtstheile des Barytsalzes entsprechen 87,2 Gewichtstheilen schwefelsauren Kalis.)

2) Chlorkalium wird erkannt durch Versetzen der Lösung mit reiner Salpetersäure und Zusatz von salpetersaurer Silberlösung, wodurch ein weisser Niederschlag entsteht, wenn Chlorkalium zugegen ist.

3) Salpetersaures Kali. Man zerreibt etwa ein Loth des Salzes, bringt es in eine Retorte mit gleichviel englischer Schwefelsäure und destillirtem Wasser zusammen, und erwärmt. Eine mit der Retorte verbundene Vorlage wird kühl erhalten, die darin gesammelte Flüssigkeit giebt sich als Salpetersäure zu erkennen, wenn salpetersaures Kali dem Salze beigemengt war. Die übergegangene Flüssigkeit entfärbt in diesem Fall einen Tropfen Indigolösung, wenn sie damit erwärmt worden; ein Kupferspähnchen darin erwärmt liefert rothe Dämpfe.

4) Schwefelsaure Thonerde. Man löst etwa ein Loth des Salzes in destillirtem Wasser, setzt etwas Salzsäure und Weingeist zu, und kocht die Mischung, bis sie ganz grün geworden. Nun wird sie mit Aetznatronlösung übersättigt, gekocht und filtrirt. Das Filtrat wird bis zur Sättigung mit Salzsäure versetzt und nun Aetzammoniak zugegeben, wodurch bei einem Thonerdegehalt des chromsauren Kalis diese in weisslichen Flocken niederfällt.

5. **Neutrales und basisches chromsaures Bleioxyd.** (Chromgelb und Chromorange, oder Chromroth.)

Dieselben sind gewöhnlich und zwar oft in sehr namhafter Menge versetzt mit Schwerspath, Kreide, Gyps, schwefelsaurem Bleioxyd.

Reines Chromgelb und Chromroth sollen in Salpetersäure beim Erwärmen vollkommen löslich sein. Schwerspath bleibt bei dieser Behandlung ganz ungelöst. Zum Theil ungelöst werden bleiben Gyps und schwefelsaures Bleioxyd, wenn sie in irgend namhafter Menge zugesetzt sind. Der weisse, ungelöst gebliebene Theil wird gesammelt, getrocknet und in einer Schale an der Luft erhitzt; schwefligsaure Dämpfe deuten auf schwefelsaures Bleioxyd, das durch Erhitzen einer kleinen Probe auf Kohle mit Soda vor dem Löthrohr sich vollends durch metallische weiche Kügelchen zu erkennen giebt. Daneben kann aber Barytspath oder Gyps der Chromfarbe beigemengt sein. Man kocht einen Theil des Ungelösten mit Salzsäure und Wasser, und filtrirt. Setzt man einem Theil des Filtrats Schwefelwasserstoff zu, ohne dass sie dadurch gebräunt wird, so ist sie bleifrei, und bringt ein Tropfen Chlorbaryumlösung eine weisse Fällung darin hervor, so hält sie Gyps. Geschieht diess nicht, so ist der in Salpetersäure ungelöste Theil der Farbe nur Schwerspath. Kreidezusatz giebt sich vorläufig schon durch Aufbrausen beim Uebergiessen mit verdünnter Salpetersäure zu erkennen und ist genauer nachzuweisen in der Lösung. Diess geschieht durch Zusatz von einigen Tropfen Weingeist und Erwärmen (wodurch die gelbe Lösung grünlich wird), Beimischen von etwas kleesaurem Ammoniak bis kein Niederschlag mehr erfolgt, Ansäuern mit etwas Essigsäure und Kochen. Bleibt der mit Kleesäure erfolgte Niederschlag ungelöst, so ist Kalkerde, von Kreide oder Gyps herrührend, vorhanden.

6. **Chromsaures Zinkoxyd**, seit jüngster Zeit ziemlich viel im Handel, kann dieselben Beimengungen enthalten wie das chromsaure Bleioxyd; sie werden auf ähnliche Weise darin nachzuweisen sein.

Das Chromoxyd und seine Salze geben mit Borax und Phosphorsalz in der innern und äussern Löthrohrflamme grüne Gläser. Die chromsauren Salze, an ihrer gelben oder rothen Farbe kenntlich, geben, wenn sie löslich sind (die unlöslichen werden durch Schmelzen mit Salpeter in lösliche verwandelt), gelbe Fällungen mit neutralen Lösungen von Bleisalzen, Zinksalzen, Barytsalzen, ziegelrothe mit Quecksilberoxydulsalzen.

Die Bestimmung und Trennung des Chrom von andern Körpern siehe am Schluss des Kapitels sub B.

§ 57. Das Zink und seine Verbindungen.

1. **Das metallische Zink** enthält zuweilen Eisen, Kupfer, Arsen, Antimon, Cadmium, Zinn, Blei, Kobalt, Nickel, Mangan, Schwefel. Die Auffindung dieser Metalle wird nach der in Kap. III. gegebenen Anleitung in dem in Salzsäure aufgelösten Zink bewerkstelligt.

Schwefel wird nachgewiesen durch Lösen des Metalls in Salpetersäure und Zusetzen einiger Tropfen salpetersaurer Barytlösung, wodurch bei Schwefelgehalt ein weisser in Säuren unlöslicher Niederschlag erfolgt.

2) Das Zinkoxyd; 3) das kohlensaure Zinkoxyd — Zinkweiss, eine in neuerer Zeit statt des Bleiweiss vielfach empfohlene Anstrichfarbe; 4) das schwefelsaure Zinkoxyd, Zinkvitriol, weisser Vitriol; 5) das Chlorzink - Chlorammonium — Ammoniumzinkchlorid sind die künstlich bereiteten, in den verschiedenen Zweigen der Technik gebrauchten Verbindungen des Zink. Ausserdem wird gemahlene Zinkblende als graubraune Anstrichfarbe für gekalkte Wände empfohlen.

Die Verunreinigungen, welche diesen Produkten gewöhnlich anhängen, sind meist dieselben, die das metallische Zink begleiten. Die häufigste und zu mehreren technischen Verwendungen schädlichste Beimengung ist Eisen, das am einfachsten durch Lösen der Zinkverbindung (1 und 2 in verdünnter reiner Salzsäure, 3 und 4 in Wasser) und Zusatz von überschüssigem Aetzammoniak, wodurch bei Gegenwart von Eisen braune Flocken entstehen, angezeigt wird. Andere das Zink begleitende Metalle möchten der Regel nach für die technische Verwendung seiner Oxyde und Salze nicht sehr erheblich sein, und absichtliche Verfälschungen der genannten Präparate werden selten vorkommen. Sollte dem Zinkweiss, welches dazu bestimmt ist, das Bleiweiss zu ersetzen, auch wie letzterm Barytspathpulver beigemengt vorkommen, so zeigt sich diess durch Unlöslichkeit in verdünnter Salzsäure, ebenso Gyps oder Thon. Kreide wird sich lösen, ist aber zu erkennen durch den Niederschlag, welchen die Lösung mit Kleesäure und Ammoniak hervorbringt.

Erkennungsmittel: Die Zinkverbindungen vor dem Löthrohr erhitzt, dann mit etwas salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet und wieder erhitzt nehmen grüne Farbe an. Die sauern Lösungen der Salze werden durch Schwefelwasserstoff nicht, aber durch Schwefelammonium weisslich gefällt.

Die Bestimmung und Trennung des Zink von andern Körpern siehe sub B.

B. Bestimmung und Trennung der Oxyde der Eisengruppe von einander und von andern Basen.

§ 58. Die zu der Eisengruppe gezählten Metalloxyde werden sämmtlich aus sauren (chlorwasserstoff- oder schwefelsauren) Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt, während die Oxyde der nachfolgenden

zwei Gruppen dadurch als Schwefelmetalle niedergeschlagen werden. Durch dieses Mittel können alle Metalle der folgenden Gruppen von denen der Eisengruppe geschieden werden, die hiebei zu beachtenden Vorsichtsmassregeln sind in Kap. XI. und XII. B. nachzusehen.

Sind in der der Untersuchung unterstellten Substanz Metalle der nachfolgenden Gruppen enthalten gewesen und auf dem angedeuteten Wege abgeschieden worden, so enthält die Flüssigkeit die Metalloxyde der Eisengruppe und die Alkalien, alkalischen Erden und Thonerde, wenn diese zugegen waren. Oder es sind keine aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Oxyde vorhanden gewesen und nur Alkalien, alkalische Erden und Thonerde von den Oxyden der Eisengruppe zu scheiden. Es wird im erstern Falle das Filtrat von dem durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlag, im zweiten die Lösung der Basen zuerst mit Ammoniak (das kein kohlensaures enthält), bis zur völligen Neutralisation oder, wenn die Lösung nicht sauer war, mit etwas Salmiaklösung und dann mit völlig gesättigter und nicht stark gelber Schwefelammoniumlösung, bis kein Niederschlag mehr erfolgt und ohne allzugrossen Ueberschuss des Fällungsmittels hinzuzufügen, versetzt. Man sammelt auf einem befeuchteten Filter den Niederschlag und wascht mit Wasser, dem etwas Schwefelammonium und Schwefelwasserstoff zugesetzt worden. Man erhält auf diese Weise im Niederschlag die Oxyde der Eisengruppe und die Thonerde, sei es als Schwefelmetalle, sei es als Oxyde. Der Niederschlag kann aber auch unter Umständen, die im Kap. VIII. B. angegeben sind, alkalische Erden enthalten, es ist dort nachzusehen, wie diess vermieden werden kann.

Die Trennung der Oxyde der Eisengruppe von der Thonerde erfolgt wie in Kap. IX. B. angegeben wurde. Ist aber Chromoxyd durch die vorangegangene qualitative Analyse in der fraglichen Substanz nachgewiesen und mit in den durch Schwefelammonium erzeugten Niederschlag eingegangen, so ist nöthig, dass dieses zuerst abgeschieden werde.

Die Trennung des Chrom von den übrigen Oxyden erfolgt durch Umwandeln desselben in Chromsäure. Der getrocknete Niederschlag wird mit 2 Theilen reinem wasserfreiem kohlensaurem Natron und mit $2\frac{1}{2}$ Theilen Salpeter gemengt und in einem Porzellantiegel geschmolzen. Die geschmolzene Masse wird mit sammt dem Tiegel in eine Schale mit Wasser gebracht, dem etwas Weingeist zugesetzt worden und unter Kochen und Ersetzen des Weingeist und Wasser aufgelöst und filtrirt. Das Chrom ist als chromsaures Kali in der Lösung.

Die Bestimmung des Chrom, dessen Verbindungen auf dem angegebenen Wege in chromsaures Kali umgewandelt werden können (Chromeisenstein ist sehr fein zu pulvern und das Pulver zu schlämmen

vor dem Schmelzen mit Salpeter und kohlensaurem Natron), lässt sich durch Titriranalyse ausführen. Man muss aber in diesem Falle den Weingeist völlig verdampfen und das zurückbleibende Salz in Wasser lösen. Das chromsaure Kali oder die Chromsäure ist ein kräftiges Oxydationsmittel für Eisenoxydulsalze, wenn sie sich in saurer Lösung befinden. 2 Aeq. Chromsäure geben dabei 3 Aeq. Sauerstoff ab und werden zu 1 Aeq. Chromoxyd reduzirt.

$2\,CrO_3 = Cr_2O_3 + 3\,O$. Diese 3 Aeq. Sauerstoff können 6 Aeq. Eisenoxydul in 3 Aeq. Eisenoxyd umwandeln. $6\,FeO + 3O = 3\,Fe_2O_3$. Es folgt hieraus, dass je $^2/_3$ Aeq. Chromsäure 1 Aeq. Sauerstoff abgeben und 2 Aeq. Eisenoxydul in 1 Aeq. Oxyd umwandeln können, und dass zur Oxydation von 3 Aeq. Eisenoxydul 1 Aeq. Chromsäure erfordert wird. Das Aequivalent des schwefelsauren Eisenoxydulammoniak, eines weniger leicht oxydablen, also besser aufzubewahrenden Oxydulsalzes als der Eisenvitriol, ist $(NH_4O,\ SO_3 + FeO,\ SO_3 + 6\,aq) = 196$. Es werden also 3 Aeq. = 588 Theile dieses Salzes 1 Aeq. Chromsäure = 50,7 entsprechen, diese aber entsprechen 38,7 Theilen Chromoxyd $\frac{Cr_2O_3}{2}$ und 26,7 metallischem Chrom.

Es habe im Vorversuch für Titrestellung des Chamäleon eine Lösung von 5,88 Gramm des Eisendoppelsalzes 11 C.C. Chamäleon bedurft, um die rothe Farbe des letztern nach der Mischung nicht mehr zum Verschwinden zu bringen. Eine Lösung von chromsaurem Kali mit etwas Schwefelsäure und einer Lösung von ebenfalls 5,88 Gramm des Eisendoppelsalzes versetzt bedurfte aber nur 3 C.C. Chamäleon, bis dessen Farbe nicht mehr verschwand. Es sind also $^8/_{11} \times 0{,}507 = 0{,}369$ Gr. Chromsäure in der Lösung enthalten, was 0,281 Gr. Chromoxyd (0,507 : 0,387 = 0,369 : 0,281) und 0,194 Gr. Chrom (0,507 : 0,267 + 0,369 : 0,194) entspricht.

D u r c h G e w i c h t s a n a l y s e wird das Chrom in Form von Chromsäure bestimmt, indem man der Lösung des chromsauren Alkali etwas Essigsäure und essigsaures Natron zusetzt, dann mit einer Lösung von essigsaurem Bleïoxyd fällt, den Niederschlag auf einem gewogenen Filtrum sammelt, bei etwas über 100° C. trocknet und abwägt. Der Niederschlag enthält 31,06 % Chromsäure.

I s t C h r o m o x y d a l l e i n oder nur etwa neben alkalischen Oxyden in der Lösung, so ist dessen vorgängige Umwandlung in Chromsäure nicht nöthig, sondern es kann durch Zusatz von Ammoniak (nicht in allzugrossem Ueberschuss) und Erwärmen gefällt, alsdann durch Trocknen, Glühen und Wägen des Niederschlags als Oxyd bestimmt werden. Das Glühen hat in einem bedeckten Platintiegel zu geschehen, das Papier des Filter wird getrennt vom Niederschlag, geglüht und die Asche in den Tiegel gegeben. Die geglühte Masse enthält 68,65 % Chrom.

§ 59. Die Trennung des Zink von den übrigen durch Schwefelammonium gefällten Metalloxyden. Das Zinkoxyd verhält sich gegen Aetzkalilösung ganz ähnlich wie die Thonerde. Hatte die qualitative Analyse ergeben, dass Thonerde in der zu untersuchenden Substanz vorhanden ist, so muss diese durch Lösen des mit Schwefelammonium erzeugten Niederschlages (s. Seite 169) in Salzsäure, Kochen zur Vertreibung des Schwefelwasserstoff, und wenn die Flüssigkeit von ausgeschiedenem Schwefel etwas trüb geworden, durch Filtriren, Auswaschen und Versetzen mit überschüssigem Aetznatron getrennt werden. Beim Erwärmen geht die Thonerde in Lösung, das Zinkoxyd grösstentheils auch, die übrigen Metalle der Eisengruppe aber bleiben ungelöst als Oxyde zurück. Man wascht sie aus und entfernt aus dem Filtrat die Thonerde auf die im Kap. IX. B. angegebene Weise.

Zur Trennung des Zinkoxyd von den andern Oxyden ist aber diess Verfahren nicht genau genug. Man umgeht es, im Falle dass gar keine Thonerde vorhanden ist, gänzlich. Musste man es der Thonerde wegen einschlagen, so ist das Zinkoxyd in der Lösung (*a*) und das Zinkoxyd im Niederschlag (*b*) noch abzuscheiden.

In der alkalischen Lösung neben der Thonerde wird es abgeschieden durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, Filtriren, Auswaschen, Beiseitestellen des Niederschlages (*a*).

Aus dem Niederschlag neben den andern Oxyden der Eisengruppe lässt sich das Zink abscheiden durch Auflösen des noch feuchten Niederschlages in Essigsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff, wodurch Schwefelzink gefällt wird. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und noch feucht in ein Becherglas sammt dem Filtrum gelegt (*b*).

Der andere Niederschlag (*a*) von Schwefelzink aus alkalischer Lösung, die noch Thonerde enthält, wird dazugebracht und beide mit verdünnter Salzsäure übergossen, bedeckt, und einige Stunden in mässiger Wärme stehen gelassen, bis kein Schwefelwasserstoff mehr entwickelt wird. In der salzsauren Lösung, die zu filtriren ist, wenn sie nicht ganz klar sein sollte, wird das Zinkoxyd durch kohlensaures Natron bestimmt.

Hatte man nicht die Aufgabe, Thonerde mit dem durch Schwefelammonium hervorgebrachten Niederschlag zu entfernen, so ist der Niederschlag der Schwefelmetalle der Eisengruppe (Chrom ist entfernt) in verdünnter Salzsäure zu lösen, nach dem Entfernen allen Schwefelwasserstoffs, wenn die Flüssigkeit nicht klar ist, zu filtriren, im Filtrat alle Oxyde mit kohlensaurem Natron zu fällen, der Niederschlag auf einem Filter gut auszuwaschen und in überschüssiger Essigsäure zu lösen. Aus dessen Lösung wird durch Schwefelwasserstoff das Zink als Schwefelzink gefällt und der Niederschlag wie oben erwähnt behandelt.

Die Bestimmung des Zinkoxyds *a*) durch Gewichts-

analyse. In der salzsauren Lösung geschieht diese am einfachsten durch Fällen der in einem Kochkolben befindlichen Flüssigkeit mit tropfenweise hinzugefügter Lösung von kohlensaurem Natron und Kochen während etwa 10 Minuten. Der Niederschlag wird auf ein Filter gebracht, mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und, nachdem er möglichst vollständig vom Filter entfernt worden, für sich geglüht, das Filter aber auf einem Platindeckel eingeäschert und die Asche zu dem geglühten Niederschlag hinzugefügt und damit abgewogen. Durch die Hitze verliert das kohlensaure Zinkoxyd seine Kohlensäure, der Glührückstand ist Zinkoxyd von 80,26 Proz. Zinkgehalt.

b) Die volumetrische Bestimmung des Zinkoxyds lässt sich auf verschiedene Weise bewerkstelligen. Eine hinlänglich genaue und mit einfachen Hülfsmitteln ausführbare Methode ist die folgende. Dieselbe ist vorzüglich anwendbar, wo entweder nur Zink und Zinkverbindungen ohne Beimengung anderer Metalle oder Zinkverbindungen in Frage kommen, worin Metalle vorkommen, deren Oxyde sich in Aetzammoniak und kohlensaurem Ammoniumoxyd nicht lösen.

Man stellt sich eine alkalische Lösung des Zinkoxyd dar durch Digestion des frischgefällten Oxyds, oder eines durch Röstung in Oxyd umgewandelten Schwefelzinkerzes, oder des geglühten Galmei mit Aetzammoniak, dem etwas kohlensaures Ammoniumoxyd beigemischt ist.

Will man auf metallisches Zink berechnen, d. h. den Gehalt der in Untersuchung genommenen festen Substanz an metallischem Zink direkt und in Prozenten ausgedrückt erfahren, so wägt man 3,253 Gr., oder, wenn man die Prozente von Zinkoxyd erfahren will, wägt man 4,053 Gr. der Substanz ab.

Nachdem man davon eine Lösung in Aetzammoniak dargestellt hat, leitet man in diese Schwefelwasserstoff und fällt das Zink, sammelt den Niederschlag auf einem Filter, wascht ihn mit heissem Wasser aus und bringt den Niederschlag sammt dem Filter noch feucht in eine Messflasche von etwa 300 C.C. Inhalt. Darüber giesst man eine Lösung von Eisenchlorid, etwas warmes Wasser und Schwefelsäure, verschliesst die Flasche und lässt einige Zeit stehen. Die Lösung muss etwas überschüssiges Eisenchlorid enthalten, ein Tropfen derselben also die Lösung von gelbem Blutlaugensalz blau fällen. Die Flasche wird nun bis an die Marke mit Wasser gefüllt. Der Vorgang in der Flüssigkeit ist der, dass unter Abscheidung von Schwefel dem Eisenchlorid 1 Aequivalent Chlor entzogen und Eisenchlorür gebildet wird. Das dem Eisen entzogene Aequivalent Chlor tritt an das Zink, Zinkchlorid erzeugend. Um das Eisenoxydulsalz wieder in Oxydsalz zu verwandeln, bedarf es einer gewissen Menge Chamäleonlösung und zwar gerade so viel als nöthig ist um aus 1 Aeq. Kleesäure 2 Aeq. Kohlensäure zu erzeu-

gen. Man kann also die Chamäleonlösung auf Normalkleesäure titriren und aus ihrem Titre das Zink oder Zinkoxyd in folgender Weise berechnen. Jeder Kubikcentimeter Normalkleesäure entspricht 1 Proz. Zink oder Zinkoxyd, je nach der Menge der Probe, die man nahm (3,253 Gr. oder 4,053 Gr.), oder allgemein, wenn man nicht so abwog, um direkt das Resultat in Proz. zu erfahren: jeder C.C. Normalkleesäure entspricht 0,0325 Gr. Zink oder 0,0405 Gr. Zinkoxyd. Brauchte man nun für je 10 C.C. Normalkleesäure 12 C.C. Chamäleonlösung, in der Zinkanalyse aber 36 C.C. Chamäleon, so ist die Zinkmenge $\frac{10}{12} \times 36 \times 0,0325 = 0,975$, oder $\frac{10}{12} \times 36 = 30$ %, wenn man 3,253 Gr. der Verbindung abgewogen hatte.

§ 60. Trennung des Eisens von den andern Metallen der Eisengruppe. Unter der Voraussetzung, dass der mit Schwefelammonium erzeugte Niederschlag weder Chrom noch Thonerde noch Zink, dagegen Eisen, Mangan, Kobalt und Zink, oder neben einem der beiden erstern eines der beiden letztern enthält, kann derselbe direkt zur Trennung des Eisen (und Mangan) einerseits, von Nickel und Kobalt anderseits benutzt werden.

Ist Chrom oder Zinkoxyd oder Thonerde in dem mit Schwefelammonium erzeugten Niederschlag vorhanden, so werden diese nach den in den vorangehenden Paragraphen angegebenen Methoden getrennt. Man hat in diesem Falle die Oxyde der übrigen Metalle entweder als Niederschlag oder in essigsaurer Lösung, im erstern Fall löst man dieselben in Salzsäure. Die Fällung mit Schwefelammonium wird unter den Vorsichtsmassregeln vorgenommen, die oben § 58 bei der Beschreibung der Abscheidung der ganzen Gruppe von den Basen anderer Gruppen angegeben sind. Den Niederschlag behandelt man, nachdem er vom durchstochnen Filter herab in ein Becherglas gespühlt worden, mit stark verdünnter Chlorwasserstoffsäure. Diese löst das Eisen und Mangan mit Leichtigkeit auf, während Nickel und Kobalt, wenn die Säure nicht zu stark war, ungelöst bleiben.

Die Trennung des Eisens vom Mangan in der vom Ungelösten abfiltrirten Flüssigkeit wird auf folgende Weise vorgenommen. (Ist Kobalt oder Nickel gar nicht vorhanden, so sind natürlich die letzteren Operationen zu deren vorgängiger Abscheidung unnöthig.) Es ist vor Allem nöthig, dass das Eisen nicht als Oxydul, sondern als Oxyd in der Flüssigkeit sei; zu dem Ende versetzt man die Lösung mit etwas Salzsäure, wenn sie nicht an sich etwa freie Salzsäure enthält, und trägt etwas chlorsaures Kali ein und erwärmt. Ein Tropfen der Lösung darf, mit ein wenig Lösung von rothem Blutlaugensalz zusammengebracht, keine blaue Trübung erzeugen, geschieht diess, so ist noch etwas chlorsaures Kali einzutragen und zu erwärmen bis alles Oxydul in Oxyd umgewandelt ist.

In diese Lösung trägt man, nachdem sie schwach bis zu etwa 40^0 C. erwärmt worden, frisch gefällten noch feuchten gut ausgewaschenen kohlensauren Baryt, bis ein Ueberschuss davon vorhanden, d. h. also bis die freie Säure völlig abgestumpft ist und keine Kohlensäureentwicklung mehr erfolgt; es erzeugt sich hiedurch ein brauner Niederschlag, den man nebst dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Baryt auf ein Filter bringt und kalt auswascht. Man hat nun das Mangan in der Lösung.

Bestimmung des Eisen *a*) durch Gewichtsanalyse.

Zu dem Niederschlag bringt man Salzsäure, um ihn zu lösen, den Baryt scheidet man daraus durch verdünnte etwas überschüssige Schwefelsäure ab und filtrirt von dem schwefelsauren Baryt nach der Vorschrift, die bei Bestimmung der Baryterde Kap. VIII. B. angegeben ist, ab. Man fällt in dem Filtrat oder, wenn es sich nicht um Trennung von Mangan handelt, in jeder Lösung eines Eisenoxydsalzes das Eisen durch Ammoniakzusatz und Kochen der Flüssigkeit. Der braune Niederschlag von Eisenoxydhydrat wird auf ein Filter gebracht, gut ausgewaschen mit heissem Wasser, getrocknet, sorgfältig vom Filter getrennt in einen Platintiegel gebracht, das Filter darauf gelegt und erhitzt. Es wird diess bei zuerst bedecktem Tiegel vorgenommen, bis das Filter verkohlt ist, dann wird der Deckel abgenommen, der Tiegel etwas schräg gestellt, dass die Luft etwas zu der Filterkohle zutreten könne, um sie zu verbrennen. Ist diess vollständig geschehen, so wird der Tiegel unter den Kap. I. angegebenen Vorschriften erkalten gelassen und gewogen. Die geglühte Masse enthält 70 % Eisen.

b) Durch ein Titrirverfahren.

Diese Methode ist die zweckmässigste, weil bestfördernd und hinlänglich genau, um den Gehalt an Eisen in Eisenerzen zu bestimmen. Sie ist es um so mehr, weil ein Mangangehalt der Erze ihrer Genauigkeit gar keinen Eintrag thut, was desshalb von Wichtigkeit ist, weil gerade das Mangan der häufigste Begleiter des Eisens in dessen Erzen ist. Auch alle andern Metalle, die nicht höhere Oxydationsstufen haben, können beigemengt sein, ohne der Probe zu schaden.

Das Eisen ist in chlorwasserstoffsaure Lösung zu bringen.

Es kann also die Flüssigkeit, die man bei Trennung des Eisen und Mangan von Kobalt und Nickel erhält (siehe oben in diesem § Trennung des Eisens), sehr gut verwendet werden. Eisenerze sind, nachdem Stücke von verschiedenen Erzstufen abgeschlagen und in gröbliches Pulver verwandelt innig gemischt sind, zu möglichst feinem Pulver zu zerreiben. Es wird 1 Gramm davon abgewogen und der Feuchtigkeitsgehalt durch Erwärmen bei etwas über 100^0 Celsius bestimmt, indem man das Pulver in den Trockenkasten (Fig. 15, Seite 13) bringt und wiederholt abwägt, bis kein Gewichtsverlust mehr erfolgt. Die Abwä-

gungen geschehen nach jedesmaligem Erkalten unter der Glocke neben Chlorcalcium und zwischen 2 Uhrgläsern. Der Verlust giebt den Wassergehalt direkt in Prozenten. Das Pulver wird sorgfältig in eine Kochflasche geschüttet, das Uhrglas reinlichst nachgespühlt, Wasser und Salzsäure zugesetzt und erwärmt. Die Kochflasche wird mit einem die Bauchseite nach unten kehrenden Uhrglase bedeckt, damit kein Verlust durch Emporspritzen der Flüssigkeit erfolge. Man setzt das Erwärmen fort, bis entweder eine vollständige Lösung erfolgt ist oder bis das Ungelöste sich als weisse Masse am Boden der Kochflasche liegend darstellt. Diese Flüssigkeit, Eisenchlorür und Eisenchlorid enthaltend, muss vollständig in Chlorür verwandelt werden. Zu diesem Ende giesst man sie in einen in Cubikcentimeter eingetheilten Glaszylinder mit abgeschliffnem Rande, den man mit einem Glas bedecken kann, verdünnt bis zu einem Theilstrich, der etwas mehr als einen Zoll unter dem Rande steht und merkt sich das Maass, das die Flüssigkeit einnimmt. Auf den Boden des Zylinders wirft man sodann einige Stücke eisenfreies amalgamirtes Zink und stellt ein kleines Platinblech dazu, welches das Zink berühren muss, und bedeckt mit der Glasplatte. Die Flüssigkeit zeigt Aufbrausen durch Wasserstoffgasentwicklung und falls sie bräunlich gefärbt war, geht ihre Farbe in ein ganz blasses Grün über und verschwindet zuletzt ganz. Diese Flüssigkeit dient nun zur Gehaltsbestimmung. Sie wird mit einer titrirten Chamäleonlösung in Eisenchlorid umgewandelt (d. h. so viel Chamäleonlösung zugesetzt, bis die letzten Tropfen nicht mehr entfärbt werden), und aus der Menge des verbrauchten Oxydationsmittels auf die des Eisens geschlossen. Ein Aequivalent Kleesäure $= (C_2 O_3 + 3 aq = 63)$ bedarf, um in Kohlensäure verwandelt zu werden, gerade so viel Sauerstoff als 2 Aequivalente Eisen (= 56). Wenn von der Normalkleesäure ein C.C. 0,063 enthält, so entspricht jeder Cubikcentimeter 0,056 Eisen oder 0,072 Eisenoxydul oder 0,08 Eisenoxyd. Hat man die Chamäleonlösung kurz vor dem Versuch mit dem Kleesäuretitre gemessen und z. B. gefunden, dass 10 C.C. derselben 42 C.C. Chamäleon bedürfen, so entspricht jeder C.C. der letztern $^{10}/_{42} \times 0,056$ Eisen oder $^{10}/_{42} \times 0,072$ Eisenoxydul u. s. w. Die Rechnung ist also sehr leicht ausführbar.

Getrennte Bestimmung von Eisenoxyd und Eisenoxydul.

Eisenerze, z. B. Magneteisenstein, werden ganz so mit Salzsäure behandelt, wie soeben angegeben worden. Der einzige Unterschied liegt darin, dass man die Lösung unter möglichstem Luftabschluss zu bewirken trachtet. Diess geschieht dadurch, dass man mit der Salzsäure einige Körnchen doppeltkohlensaures Natron zu dem Erze in die Kochflasche giebt und diese mit einem durchbohrten Kork und doppelt rechtwinklig gebogener Gasentwicklungsröhre versieht. Der längere Schenkel

dieser Glasröhre taucht in ein Gefäss mit gekochtem und wieder etwas abgekühltem, d. h. möglichst luftfreiem Wasser. Die Kochflasche wird über einer Weingeistflamme erwärmt, und sobald die Lösung erfolgt ist, wird die Flamme zurückgezogen, wodurch das Wasser in der vorgelegten Flasche durch die Glasröhre zurücksteigt. Die ganze Flüssigkeit, jetzt hinlänglich verdünnt, wird nun möglichst rasch mit Chamäleon, wie vorhin angegeben, titrirt, man erfährt auf diese Weise den Eisenoxydulgehalt.

Eine andere Probe von gleichem Gewicht mit der ersten wird ganz so behandelt wie oben angegeben, nehmlich gelöst, mit Zink reduzirt und mit Chamäleon gemessen; der Unterschied beider Quantitäten der letztern giebt das Eisenoxyd an. Die Rechnung geschieht ganz wie oben angegeben worden.

§ 61. Trennung des Mangan von den übrigen Metallen der Eisengruppe.

Was über die Abscheidung von Chrom, Zinkoxyd und Thonerde, sowie über die Trennung vom Kobaltoxydul und Nickeloxyd oben beim Eisen § 60 gesagt worden, gilt auch für das Mangan. Es handelt sich daher nur um die Trennung von Eisen und Mangan, falls ersteres neben dem letztern in der zu untersuchenden Verbindung vorkommt. Auch über diese ist oben beim Eisen (§ 60) gesagt, wie sie vorgenommen werden könne und es handelt sich in der Lösung nur um die

Bestimmung des Mangan. Man setzt zu der Lösung des Salzes Aetzkali oder Aetznatronlauge im Ueberschuss und erwärmt (sind Ammoniumverbindungen vorhanden, so wird gekocht bis das Ammoniak gänzlich verflüchtigt ist), filtrirt, wascht gut aus, trocknet den Niederschlag auf dem Filter, bringt ihn in einen Platintiegel, das Filter darauf und glüht, zuerst im bedeckten, später in dem offnen etwas geneigten Tiegel. Der geglühte Niederschlag ist Manganoxyduloxyd (Mn_2O_3, MnO) mit 72,1 % Mangangehalt.

Die Gehaltsbestimmung des Braunsteins siehe oben § 51.

§ 62. Trennung des Kobaltoxydul von den übrigen Oxyden der Eisengruppe. Die Abscheidung des Chromoxyd, der Thonerde, des Zinkoxyd, der Oxyde des Eisens und Mangans erfolgt nach den oben B. § 58—61 angegebenen Methoden; es bleibt nur übrig, die Trennung des Kobaltoxyd und Nickeloxyd zu besprechen.

Trennung und Bestimmung des Kobaltoxydul und Nickeloxydul.

Man hat dieselben, wenn die vorgenannten Metalle davon zu trennen waren, entweder als ein Gemeng von Oxyden (nach der Abscheidung von Chrom oder Thonerde) oder in essigsaurer Lösung (nach Abscheidung des Zinkoxyd) oder als Schwefelverbindungen (nach der

Abscheidung von Mangan und Eisen) oder vielleicht ohne dass andere Metalloxyde beigemengt waren in Lösung; in den letztern Fällen sind sie in Oxyde zu verwandeln, was entweder direkt durch Fällung mit Kali aus der essigsauren oder salzsauren etc. Lösung, oder durch Auflösen der Schwefelmetalle in Chlorwasserstoff und Fällen mit Kali, nachdem der Schwefelwasserstoff durch Erwärmung ausgetrieben ist, geschieht. Ist nur eines der beiden Oxyde vorhanden, so geschieht die Fällung mit Kali ganz ebenso und der Niederschlag wird ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen, der Glührückstand enthält, wenn nur Kobalt in Lösung war, 75,95 % Kobalt, wenn Nickel 78,68 % von diesem Metall. Sind beide Oxyde vorhanden, so übergiesst man sie mit Cyankaliumlösung (das Cyankalium muss frei sein von cyansaurem Kali) und erwärmt bis die Lösung unter rothgelber Färbung der Flüssigkeit vollständig erfolgt ist. Beim Erhitzen wird das Kobaltcyanür in Kobaltcyanid verwandelt, das Nickel ist als Kaliumnickelcyanür in der Lösung. In die Lösung trägt man nun reines aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd und erwärmt, wodurch alles Nickel gefällt wird und so nebst dem überschüssigen Quecksilberoxyd auf ein Filtrum gebracht werden kann.

Bestimmung des Nickels. Es wird ausgewaschen, getrocknet und geglüht, wodurch Quecksilberoxyd verdampft und Nickeloxydul zurückbleibt, das 78,68 Prozente Nickel enthält.

(Nickel kann von Eisen, ebenso wie das Mangan von Eisen, mittels kohlensauren Baryts getrennt werden.)

Bestimmung des Kobalts. Die Lösung, aus welcher das Nickel durch Quecksilberoxyd ausgeschieden worden, wird mit Salpetersäure möglichst neutralisirt und ganz neutrales salpetersaures Quecksilberoxydul zugesetzt, dadurch wird weisses Quecksilberkobaltcyanid gefällt, das auf ein Filter gebracht und ausgewaschen wird. Nach dem Trocknen wird es unter Luftzutritt geglüht, wobei Kobaltoxyduloxyd mit 73,4 % Kobaltgehalt zurückbleibt.

§ 63. **Trennung des Uranoxyds** von den übrigen Basen der Gruppe und Bestimmung desselben.

Von Mangan, Nickel, Kobalt und Zink kann dasselbe, nachdem es vorher, falls es als Oxydul in der Lösung gewesen, durch Zusatz von Salpetersäure und Erwärmen in Oxyd verwandelt worden, ganz auf gleiche Weise durch kohlensauren Baryt getrennt werden, wie oben für die Trennung des Eisens vom Mangan angegeben worden. Man muss aber etwa 12 Stunden die Lösung mit dem überschüssigen kohlensauren Baryt digeriren. Das mit dem kohlensauren Baryt im Niederschlag befindliche (vielleicht Eisenoxyd haltende) Uranoxyd wird auf einem Filter gesammelt, in Salzsäure beide gelöst, der Baryt mit Schwefelsäure gefällt, das Uranoxyd mit Ammoniak niedergeschlagen, auf einem Filter gesammelt, mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen,

getrocknet und geglüht. Der Rückstand ist Uranoxydoxydul und enthält 84,9% Uran.

Vom Eisen trennt man das Uran durch Lösen in Salpetersäure und Verwandeln beider Metalle in die höhere Oxydationsstufe, Versetzen zuerst mit etwas Ammoniak bis die freie Säure abgestumpft ist, dann mit einer vorher gekochten Lösung von kohlensaurem Ammoniak in nicht zu grossem Ueberschuss; es löst sich das Uranoxyd, das Eisenoxyd bleibt ungelöst. Man übersättigt die Lösung mit Chlorwasserstoff und fällt das Uranoxyd aus derselben durch Ammoniak — das Uebrige wie oben.

XI. Kapitel.

Die Schwermetalle der Kupfersilbergruppe.

A. Erkennungsmittel des Kupfer, Blei, Wismuth, Cadmium, Quecksilber und Silber, Prüfung derselben und ihrer Verbindungen auf Verunreinigungen und Verfälschungen.

§ 64. **Das Kupfer und seine Verbindungen.**

1. **Das Kupfer des Handels** ist selten rein, es enthält nicht selten Arsen, Wismuth, Blei, Zink, Eisen, Zinn, Antimon, Schwefel, Kupferoxydul, seltner etwas Kohlenstoff; auch silberhaltig ist es zuweilen.

Nachweisung dieser Beimengungen.

1) Auflösen in reiner nicht allzu konzentrirter Salpetersäure: es bleibt ein weisses unlösliches Pulver — Zinn oder Antimon oder beide (näher zu prüfen).

2) Versetzen der etwas verdünnten salpetersauren Lösung mit Schwefelsäure: weisse Trübung — Blei.

3) Uebersättigen der salpetersauren Lösung mit Aetzammoniak: es finden sich unlösliche, pulverige oder flockige Theile — Blei, Wismuth, Eisen (näher zu prüfen).

4) Zusatz von Salzsäure zur salpetersauren Lösung: weisse Fällung — Silber.

5) Verdünnen der salpetersauren Lösung mit Wasser: weisse Trübung — Wismuth.

6) Versetzen der durch Abdampfen von freier Salpetersäure befreiten in Wasser und etwas Salzsäure wieder aufgenommenen Lösung mit Schwefelwasserstoff, Ueberschuss und Digeriren des Niederschlags in Schwefelammonium: es lösen sich — Arsen, Zinn, Antimon (näher zu prüfen nach Kap. III.).

7) Filtriren nach dem Versetzen mit Schwefelwasserstoff, Zufügen von Schwefelammonium zum Filtrat: schmutzigweisse Fällung — Zink, Eisen (näher zu prüfen nach Kap. III.).

8) Schwefel und Kohle lassen sich auf dieselbe Weise wie beim Eisen nachweisen.

2. **Kupferoxyd**, reines, so wie die Kupferasche oder Kupferhammerschlag, das gewöhnlich viel Kupferoxydul enthält, dienen als Schmelzfarbe in der Thonwaaren- und Glasfabrikation.

Es muss sich in verdünnter Salpetersäure, wozu man etwas Erwärmung zu Hülfe nehmen kann, vollkommen lösen. (Häufig enthält es unlösliche Beimengungen.) Die Lösung soll durch überschüssiges kohlensaures oder Aetzammoniak zur klaren dunkelblauen Flüssigkeit werden. Braune Flocken zeigen Eisenoxyd an, das auf die Farbe der Glasmassen, die gefärbt werden sollen, starken Einfluss hat, und deren Menge man durch Sammeln auf einem Filter, Auswaschen, Glühen etc. bestimmen kann. Erdige Beimengungen, die etwa beigemengt und in salpetersaure Lösung gegangen sind, befinden sich ebenfalls bei diesem Niederschlag, der in diesem seltener vorkommenden Fall nicht dunkelbraune Flocken bildet, sondern heller und mässiger sein wird. Die im metallischen Kupfer vorkommenden Beimengungen können sich auch in der Kupferasche finden, und sind darin zu suchen wie in jenem.

3. **Kupferoxydhydrat**, bläuliches Pulver, unter dem Namen Bremerblau bekannt, ist auf die gleiche Weise wie die vorhergehende Verbindung zu untersuchen.

Diese Massenfarbe enthält oft Leim beigemengt, den man durch längeres Behandeln mit heissem Wasser (wodurch die Farbe sich schwärzt) entfernen und seiner Menge nach bestimmen kann.

4. **Das schwefelsaure Kupferoxyd**, Kupfervitriol, blauer Vitriol, cyprischer Vitriol, kommt noch unter vielen andern Namen vor, die zum Theil ein Gemisch schwefelsauren Kupferoxyds mit schwefelsaurem Eisenoxydul bezeichnen sollen; so Admonter-, Doppeladler-, Salzburger-Vitriol.

Die häufigst vorkommende Verunreinigung des Kupfervitriols ist die erwähnte mit Eisenvitriol, zuweilen mit etwas Zinkvitriol.

Der Kupfervitriol soll schön blau sein, nicht ins Grünliche schimmern, in Wasser sich vollkommen lösen. Man findet den Eisengehalt durch Erwärmen der Auflösung (will man die Eisenmenge zugleich bestimmen, so ist die dem Versuch unterworfene Menge zu wägen, 2 — 4 Gramm reichen hin) mit etwas reiner Salpetersäure, und Zusetzen von Aetzammoniak, bis der anfangs entstandene blassblaue Niederschlag wieder gelöst ist. Die tiefblaue Lösung zeigt bräunliche Flocken vom Eisenoxydhydrat bei einem Eisenvitriolgehalt; man filtrirt von diesen ab,

wenn man die Quantität erfahren will, wascht aus, trocknet den Niederschlag, glüht ihn (das Filter besonders), wägt (mit Berücksichtigung des Gewichts der Filterasche) und berechnet den Gehalt an Eisenvitriol auf die gewonnene Menge Kupfervitriol. Je 40 Gewichtstheile des gefundenen Eisenoxyd entsprechen 132 Gewichtstheilen Eisenvitriol. In der blauen ammoniakalischen Lösung wird das Zink nachgewiesen durch Versetzen mit Aetznatron und Kochen bis zum Vertreiben des Ammoniak (am Verschwinden seines Geruchs erkennbar), Abfiltriren der nicht mehr blauen Flüssigkeit von dem schwarzen Pulver und Versetzen derselben mit Schwefelwasserstoff, wodurch bei Gegenwart von Zink weisse Flocken gefällt werden.

Eine direktere Probe auf den Kupfergehalt des Kupfervitriols ist die volumetrische Kupferprobe, siehe B. am Schluss des Kapitels.

5. **Salpetersaures Kupferoxyd** und

6. **Schwefelsaures Kupferoxydammoniak,** beide technisch gebraucht, obschon wenig im Handel, sind zu prüfen wie Kupfervitriol.

7. **Kohlensaures Kupferoxyd.** Die natürlich vorkommende Kupferlasur und das ihr entsprechende Kunstprodukt Bergblau, sowie der Malachit und das ihm entsprechende Bremergrün, Farben, welche auch unter verschiedenen andern Namen (siehe Kapitel XVIII. Farben, blaue und grüne Farben) vorkommen, sind Verbindungen von Kohlensäure, Kupferoxyd und Wasser in wechselnden Verhältnissen. Auf Bindemittel, Leim, Gummi, Stärkmehl, sind sie durch längeres Behandeln mit Wasser in der Hitze (wodurch sie nicht selten die Farbe ändern) und Filtriren zu untersuchen. Dieselben müssen sich in verdünnter Salpetersäure vollkommen lösen, die Lösung wird durch Zusatz von überschüssigem kohlensaurem Ammoniak dunkelblau. Ein Niederschlag, nach dem Sammeln und Auswaschen weiss, enthält die gewöhnlich beigemengten Erden, die durch Trocknen und Abwägen bestimmt werden können. Es sind Kalkerde, Bittererde und Thonerde (oft eisenhaltig), die, wenn es wichtig erscheint, näher unterschieden und getrennt werden können; nach der Anweisung Kap. III. und Kap. VIII. und IX. Etwa beigemengtes Zinkoxyd wird in der salzsauren Lösung nachgewiesen, wie im Kupfervitriol.

8. **Arsenigsaures Kupferoxyd** und **Arsenig-essigsaures Kupferoxyd,** als Schwedisch Grün, Scheele's Grün und Schweinfurter Grün, sowie unter andern Namen bekannt, sind in Wasser unlöslich, aber sowohl in Säuren als in Aetzammoniak lösen sie sich. Beimengung kohlensauren Kupferoxyds giebt sich durch die Erscheinung des Brausens beim Uebergiessen mit Säuren zu erkennen; Thon, Schwerspath, Gyps bleiben ungelöst in Säuren: Kalkerde, Bittererde, Thonerde fallen nieder, wenn die saure Lösung mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak versetzt wird. Das Schweinfurter Grün entwickelt beim Erhitzen

in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre einen eigenthümlichen, höchst üblen Geruch, der überall, wo Essigsäure und arsenige Säure zusammen erhitzt werden, sich bildet. Das Scheel'sche Grün liefert nur Dämpfe mit Knoblauchgeruch. Das Verhältniss der arsenigen Säure gegen Kupferoxyd ist sehr wechselnd, die dunklern Sorten sind die ärmsten an arseniger Säure. Man kann die Menge des Kupferoxyd bestimmen durch Lösen einer abgewogenen Menge in Salzsäure, Uebersättigen mit kohlensaurem Ammoniak, Abfiltriren, wenn ein Niederschlag gebildet worden, Versetzen der Lösung mit Aetznatronlösung, Kochen, Filtriren, Auswaschen des auf dem Filter gesammelten Kupferoxyd, Trocknen und Wägen; oder durch die Titriranalyse, siehe B. am Schlusse dieses Kapitels. Einige Sorten sind mit Chromgelb versetzt, was man durch Lösen in Salzsäure (wobei oft schon ein weisser durch viel Wasser verschwindender Niederschlag erfolgt), Verdünnen und Zusatz von Schwefelsäure, wodurch schwefelsaures Bleioxyd gefällt wird, ferner durch Kochen der vom schwefelsauren Bleioxyd abfiltrirten Lösung, unter Zusatz von Weingeist und nachheriges Versetzen mit kohlensaurem Ammoniak, wodurch Chromoxyd als grünes Hydrat abgeschieden wird, nachweisen kann.

9. **Essigsaures Kupferoxyd** kommt vor als Grünspahn, und zwar ist der krystallisirte Grünspahn (fälschlich destillirter genannt) neutrales, der gewöhnliche ein basisches Salz. Ersterer soll in Wasser, besonders heissem, ganz löslich sein; letzterer löst sich nicht vollständig in Wasser auf, aber in Essigsäure soll er sich lösen. Weintraubenrückstände, die in manchen Sorten enthalten sind, bleiben dabei zurück, sowie auch Theilchen metallischen Kupfers und andere Beimengungen. Der Kupfergehalt kann, wie in den vorgenannten Kupfersalzen, bestimmt werden. Andere erdige Beimengungen sind entweder in Essigsäure nicht löslich, oder man fällt sie durch Versetzen der essigsauren Lösung mit Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak, worin das Kupfer nicht gefällt wird.

10. **Die Flüssigkeiten** zur galvanischen Verkupferung sind dargestellt:

a) aus Kupfersalzen in überschüssigem Cyankalium gelöst;
b) aus kohlensaurem Kupferoxyd in Weinsteinlösung, unter Zusatz eines kohlensauren Alkali gelöst;
c) aus Kupferoxydhydrat in schwefligsaurem Natron gelöst.

Will man die Art des Lösungsmittels kennen lernen, so wird *a* durch Zusatz von Schwefelsäure zur Lösung und Erhitzen am Geruch nach Blausäure, *b* an den durch Salzsäure und Abdampfen auf dem Wasserbad sich ausscheidenden Weinsteinkrystallen (siehe Weinstein), *c* aber an dem durch Schwefelsäurezusatz sich entwickelnden Geruch nach schwefliger Säure erkannt.

Die Lösung *b* reagirt immer, die *a* gewöhnlich alkalisch. Das Verhältniss des Lösungsmittels der letztern zum Kupfergehalt lässt sich bestimmen durch Abdampfen einer abgewogenen Menge der Lösung über dem Wasserbad und Wägen des Rückstandes, sodann durch Mengen desselben mit der doppelten Menge Salmiak und Glühen in einem Porzellantiegel. Die Masse im Tiegel wird mit etwas Salpetersäure übergossen, erwärmt und filtrirt. Das Kupfer befindet sich nun in der Lösung. Was etwa ungelöst ist, kann Eisenoxyd (vom Blutlaugensalz herrührend, wenn die Kupfervitriollösung mit Blutlaugensalz gefällt wurde) sein. In der Lösung wird das Kupfer durch Fällung und Wägung oder durch die Titriranalyse (siehe B. dieses Kapitels) bestimmt.

Es dienen noch einige andere minder wichtige Kupferverbindungen besonders als grüne Farben; über deren Erkennung ist im Kap. XII., Farben, nachzusehen.

Erkennungsmittel der Kupferverbindungen. Die Kupfersalze in Lösung charakterisiren sich durch die tiefblaue Farbe, mit der sie sich in überschüssigem Aetzammoniak lösen. Sie geben vor dem Löthrohr sowohl mit Borax, als Phosphorsalz in der äussern Flamme grüne, in der innern aber braunrothe Gläser.

Die Bestimmung und Trennung des Kupfers von andern Körpern siehe unter B. dieses Kapitels.

§ 65. **Das Blei und seine Verbindungen.**

1. Das Blei des Handels ist je nach den hüttenmännischen Prozessen, durch welche es dargestellt wurde, mehr oder weniger mit andern Metallen verunreinigt. Das Werkblei ist gewöhnlich hart (»Hartblei«) durch einen Gehalt an Kupfer, Silber, Arsen, Antimon, Zink; das Frischblei, Weichblei oder Kaufblei ist gewöhnlich reiner.

Nachweisen lassen sich diese Beimengungen

1) durch Lösen des Blei in Salpetersäure: weisser Rückstand — Antimon (könnte auch Zinn sein und ist näher zu prüfen);

2) Versetzen der salpetersauren Lösung mit überschüssiger Schwefelsäure und Untersuchung der Lösung nach dem Abfiltriren des Bleiniederschlags.

a) Zusatz von Salzsäure: weisser Niederschlag — Silber.

b) Uebersättigen mit Ammoniak: blaue Lösung — Kupfer.

c) Einleiten von Schwefelwasserstoff, Behandeln des Niederschlags mit Schwefelammonium, Versetzen der Lösung mit Salzsäure: gelber oder orangefarbener Niederschlag — Antimon oder Arsen (näher zu untersuchen siehe Kap. III.).

d) Filtriren nach dem Einleiten von Schwefelwasserstoff, Versetzen des Filtrats mit Schwefelammonium: Niederschlag — Zink (kann Eisen enthalten und ist näher zu prüfen).

2. **Bleioxyd.** Unrein als »Glätte« vorkommend; das Massicot soll reines Bleioxyd sein. Beide können etwas Kupfer enthalten, was zu mehreren technischen Anwendungen schädlich sein kann. Man digerirt in einer Flasche kleine Proben der Pulver mit Aetzammoniak, diess wird bei nur einigermassen beträchtlichem Kupfergehalt bläulich.

Die beiden Produkte sollen sich in Salpetersäure ganz auflösen, aus der salpetersauren Lösung soll Schwefelsäure Alles ausfällen, so dass beim Abdampfen der vom Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit nach Verdunstung der Salpetersäure und etwa überschüssig zugesetzten Schwefelsäure nur ein ganz unbedeutender Rückstand bleiben soll. Wären Kalksalze in der Bleiglätte enthalten, so muss, um diese nachzuweisen, in verdünnter Salpetersäure bei Vermeidung eines Ueberschusses gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und in dieselbe Schwefelwasserstoffgas geleitet werden, bis die Flüssigkeit stark darnach riecht. Nach dem Filtriren darf dieselbe durch Kleesäure und Ammoniak keinen Niederschlag geben.

Erfolgt beim Uebergiessen der Bleiglätte oder des Massicot Aufbrausen, so kann diess nicht allein von kohlensaurem Kalk, sondern auch von kohlensaurem Bleioxyd herkommen, um so mehr, wenn der eben angeführte Versuch keinen Kalk anzeigte. Man kann diese bestimmen in einem Apparat, wie er von *Will* und *Fresenius* für die Braunsteinbestimmung angegeben ist, siehe Kap. X., oder in einem Kölbchen mit durchbohrtem Kork, durch welchen ein senkrechtes, oben weiteres, unten engeres Rohr gesteckt ist, in welches, auf einem Bausch von Flockbaumwolle ruhend, erbsengrosse Stücke trocknen Chlorcalciums gefüllt sind; etwa 20—30 Gramm der Glätte werden abgewogen und in den mit etwa 100 Gramm verdünnter Salzsäure gefüllten Kolben, der sammt Chlorcalciumrohr und Säure vorher gewogen worden, geschüttet und rasch geschlossen. Seine Gewichtsabnahme nach beendigter Einwirkung zeigt die Menge entwichener Kohlensäure an.

Erdige Theile, Ziegelmehl, Röthel, rother Ocker, absichtlich zugemengt, sind entweder unlöslich in Salpetersäure, oder befinden sich in der Lösung nach Abscheidung des Blei durch Schwefelsäure; das nämliche gilt für Eisenoxyd, das manchmal in der Glätte getroffen wird. Zinnsäure bleibt in dem in Salpetersäure ungelösten Theil, ist jedoch selten in namhafter Menge in der Glätte enthalten.

3. **Mennige** ist ein Gemenge von Bleisuperoxyd mit Bleioxyd, und kann alle die Verunreinigungen, die bei Bleiglätte und Massicot vorkommen, enthalten, obschon sie gewöhnlich viel reiner ist, als Bleiglätte. Auf alle diese Verunreinigungen wird sie untersucht, wie die Bleiglätte. Ein Gehalt an Massicot, da oft die Körnchen des letztern nur äusserlich in Mennige umgewandelt werden zeigt sich, wenn die Mennige bei längerem Reiben gelblich wird.

4. **Bleiweiss.** Dieses Farbmaterial ist wesentlich kohlensaures Bleioxyd mit Bleioxydhydrat und oft basisch essigsaurem Bleioxyd in wechselndem Verhältniss gemengt; es trägt verschiedene Namen, siehe Kap. XVIII. Farben.

Weil von dem Gehalt an kohlensaurem Bleioxyd die Deckkraft des Bleiweiss als Anstrichfarbe abhängt (das holländische enthält mehr kohlensaures Bleioxyd, das französische mehr Bleioxydhydrat), kann es von Wichtigkeit sein, die Kohlensäure zu bestimmen; diess geschieht (natürlich wenn man sich zuerst von der Abwesenheit fremder absichtlicher Beimengungen — siehe unten — überzeugt hat) in dem Apparat von *Will* und *Fresenius*, siehe Braunsteinbestimmung Kap. X., oder in dem vereinfachten bei Bleiglätte-Untersuchung angegebenen. Man trocknet eine zerriebene Probe des Bleiweiss bei 100° Cels. und wägt dann erst die nöthige Menge zum Versuche auf Kohlensäure ab. Einen Gehalt an Essigsäure findet man durch Uebergiessen mit Schwefelsäure und einigen Tropfen Weingeist, wobei sie sich durch den Geruch nach Essigäther kund giebt. Weil das essigsaure Blei am wenigsten deckt, kann es vorkommen, dass man den Essigsäuregehalt bestimmen will; diess muss mit einer Portion von etwa 100 Gramm Bleiweiss durch allmäliges Uebergiessen mit verdünnter Schwefelsäure in einer Retorte mit Tubulus und Trichterrohr, das bis in die Flüssigkeit reicht, geschehen; die Vorlage wird gut abgekühlt. Nach Entweichen der Kohlensäure wird längere Zeit bis zum Kochen erhitzt, die übergehende Flüssigkeit, die nicht übergespritzte Schwefelsäure enthalten darf, acidimetrisch geprüft (siehe Acidimetrie, Kap. VI. B.). Das Bleiweiss kommt mit vielen fremdartigen Stoffen versetzt im Handel vor. Der hauptsächlichste ist der Schwerspath, aber auch Kreide, Gyps, schwefelsaures Bleioxyd und kohlensaures Zinkoxyd finden sich darin, und zwar oft bis zu $^3/_4$ seines Gewichts.

Wird mit verdünnter Salpetersäure übergossen und bleibt ein Rückstand, so kann er schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaurer Baryt, oder Gyps sein. Man sammelt diesen Niederschlag, wascht ihn gut aus, trocknet ihn und bringt einen Theil desselben in einer flachen Schale über die Weingeistflamme. Zeigt sich dabei der Geruch nach schwefliger Säure, so ist schwefelsaures Bleioxyd in dem ungelösten Theil gewesen, welches beim Abreiben der gerösteten Masse mit Soda und Schmelzen vor dem Löthrohre auf Kohle sich auch noch durch Ausscheidung von Bleikügelchen zu erkennen giebt.

Zeigt sich kein Blei, so kocht man eine andere Portion des ungelöst gebliebenen Theiles mit Salzsäure; die vom ungelöst bleibenden Bodensatz abgegossene Flüssigkeit, mit destillirtem Wasser verdünnt, giebt mit Chlorbaryumlösung einen weissen Niederschlag, wenn Gyps das Verfälschungsmittel war. Zeigt sich weder Blei noch Kalk in den

beiden zuletzt angegebenen Versuchen, so mengt man eine dritte Portion des Rückstandes, mit Kohlenpulver erhitzt, in einem kleinen Porzellantiegel, lässt erkalten, übergiesst mit Wasser und etwas Salzsäure, rührt um und filtrirt. Wenn die Flüssigkeit mit Gypswasser versetzt eine weisse Fällung zeigt, so war die Beimengung Barytspath.

Knochenasche, Kreide und kohlensaures Zinkoxyd gehen mit in die salpetersaure Lösung ein. Man leitet in diese Schwefelwasserstoff bis zur vollständigen Fällung des Blei, filtrirt vom Niederschlag ab, setzt Ammoniak zum Filtrat, welches einen weissen Niederschlag zeigt, wenn Zinkoxyd vorhanden war. Erfolgt kein Niederschlag, so wird etwas Kleesäure und Ammoniak zugesetzt, wodurch Kalk, wenn solcher zugegen ist, als kleesaure Kalkerde niederfällt. Man kann die Menge der zugesetzten Kreide oder des kohlensauren Zinkoxyd bestimmen durch Fällen mit kohlensaurem Ammoniak aus der salpetersauren Lösung, die mittelst Schwefelwasserstoff vom Blei befreit worden, Sammeln, Trocknen und Wägen des Niederschlages.

Wird die salpetersaure Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne abgedampft und mit Alkohol behandelt, so darf sie an diesen nicht eine zerfliessliche Masse abgeben, und wenn die salpetersaure Lösung mit Aetznatron versetzt wird, so muss ein Ueberschuss desselben die entstandene Fällung wieder lösen, im andern Falle ist phosphorsaurer Kalk (Knochenasche), wenn nicht oben schon sich Kreidezusatz gezeigt hat, dem Bleiweiss beigemengt worden.

Wird Bleiweiss mit Aetzammoniak geschüttelt, und färbt sich dieses bläulich, so enthielt die Probe Kupfer.

5. **Schwefelsaures Bleioxyd.** Ein Nebenprodukt bei verschiedenen Zerlegungen des Bleizuckers, namentlich in der Färberei und im Zeugdruck sich ergebend, hat mehrere technische Verwendungen, und kommt oft sehr unrein vor. Man prüft es am direktesten durch Bestimmung des Bleigehalts, durch Mengen mit der gleichen Menge Weinstein und der doppelten Menge kohlensaurem Natron und Erhitzen in einem Tiegel bis zu starkem Rothglühen, Abkühlen, Ausnehmen und Abbürsten des Bleikönigs und Wägen desselben.

6. **Bleioxyd-Chlorblei,** Kasslergelb, von wechselnder Zusammensetzung, bald mehr bald weniger Bleioxyd enthaltend. Will man das Verhältniss des Chlorblei zum Oxyd bestimmen, so löst man in Salpetersäure, verdünnt und setzt salpetersaure Silberoxydlösung zu, der erzeugte Niederschlag wird gesammelt, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Man berechnet für je 100 Gewichtstheile Chlorsilber 96 Chlorblei.

7. **Bleizucker,** essigsaures Bleioxyd, kommt am häufigsten weiss vor, oft gelblich, das sogenannte »Holzsaure Bleioxyd« wenn nicht ganz reiner Holzessig angewendet worden, was für viele Verwendungen nichts schadet.

Derselbe soll sich in Wasser vollständig lösen. Wird die Lösung mit Schwefelsäure versetzt, bis kein weisser Niederschlag mehr erfolgt, und filtrirt, so muss das Filtrat frei von Salzen sein. Dasselbe darf etwas eingedampft und dann mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt nicht blau werden, was Kupfer anzeigte. Wird die Lösung des Bleizucker mit Schwefelwasserstoff versetzt und filtrirt, so darf das Filtrat beim Abdampfen gar keinen Rückstand lassen. Geschähe diess, so ist er näher zu prüfen. Erfolgt in dem wiedergelösten Rückstand eine Fällung durch kohlensaures Ammoniak, so ist die Beimengung ein Salz, das nicht zu den Alkalisalzen gehört. Erfolgt dadurch keine Fällung, so ist es ein Alkalisalz. Die etwas konzentrirte Flüssigkeit, die von dem Schwefelwasserstoffniederschlag abfiltrirt worden, darf, mit einem Tropfen Indigolösung erwärmt, die Farbe derselben nicht zerstören, andernfalls enthielt der Bleizucker salpetersaures Salz.

8. **Das basisch essigsaure Bleioxyd**, der Bleiessig, ist nicht im Handel. Seine Verunreinigungen, wenn nicht absichtlich noch Anderes zugesetzt worden, was selten sein möchte, sind die des Bleizucker und der Bleiglätte, die zu seiner Darstellung dienten.

9. **Chromsaures Bleioxyd**, siehe bei Chromverbindungen Kap. X.

Erkennungsmittel der Bleiverbindungen. Die unlöslichen Bleiverbindungen mit Säuren oder die löslichen mit Wasser in Lösung gebracht zeichnen sich aus durch die schwarzbraune Fällung, die Schwefelwasserstoff, und durch die weisse, welche Schwefelsäure darin hervorbringt.

Die Bestimmung und Trennung des Blei von andern Körpern siehe unten B. dieses Kapitels.

§ 66. **Das Wismuth und seine Verbindungen.**

1. Das metallische Wismuth enthält häufig Arsen, Eisen, Blei, Nickel, Kupfer.

Die Nachweisung dieser Beimengungen geschieht auf folgende Weise:

Lösen in Salpetersäure, Verdünnen der Lösung mit Wasser, wodurch der grösste Theil des Wismuth als basisch salpetersaures Oxyd gefällt wird, und

1) Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung: Fällung — Arsen, Blei, Kupfer, Wismuth.

2) Digeriren des durch Schwefelwasserstoff erzeugten Niederschlags mit Schwefelammonium: Lösung, Zusatz von etwas Salzsäure eine gelbe Fällung hervorbringend — Arsen.

3) Versetzen des Filtrates nach dem Abscheiden des durch Schwefelwasserstoff hervorgebrachten Niederschlags mit Schwefelammonium: Niederschlag — Eisen, Nickel (näher zu untersuchen).

4) Versetzen der salpetersauren Lösung mit Schwefelsäure: weisse Fällung — Bleioxyd.

5) Versetzen der salpetersauren Lösung mit überschüssigem Ammoniak: blaue Lösung — Kupferoxyd.

2. **Wismuthoxyd**, ein blassgelbes, beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver, in den stärkern Mineralsäuren vollkommen löslich, die Lösung darf durch Schwefelsäure nicht getrübt werden (Bleioxyd), Wasser derselben zugesetzt muss einen schön weissen Körper fällen, die davon abgegossene Flüssigkeit darf durch Blutlaugensalzlösung nicht blau (Eisen) und nicht braun (Kupfer) gefällt werden, siehe übrigens oben 1. Verunreinigungen des Wismuth.

3. **Basischsalpetersaures Wismuthoxyd**, Perlweiss, Schminkweiss muss schön weiss sein, beim Erhitzen entwickeln sich röthliche Dämpfe von salpetriger Säure; das Pulver wird gelb, darf aber nicht schwarz werden. Löst sich nicht in Wasser, aber in Salpetersäure und Salzsäure (ohne Brausen, was kohlensaures Wismuthoxyd oder eine andere kohlensaure Verbindung anzeigen würde) auf. Die salzsaure Lösung darf bei Zusatz von Blutlaugensalzlösung nicht blau werden (Eisen), Chlorbaryumlösung darf keinen Niederschlag darin hervorbringen (Schwefelsäure) und Schwefelsäure ebenfalls nicht (Blei). Die Lösung desselben in Salpetersäure darf durch salpetersaure Silberlösung nicht getrübt werden (Salzsäure).

Erkennungsmittel der Wismuthverbindungen. Alle Wismuthverbindungen liefern auf Kohle vor dem Löthrohr mit Soda erhitzt spröde Metallkörner und gleichzeitig einen gelben Beschlag. Das Metall giebt sich ferner leicht daran zu erkennen, dass die Lösungen seiner Salze durch Zusatz von Wasser eine weisse Trübung zeigen.

Die Bestimmung und Trennung des Wismuth von andern Körpern siehe unten B. in diesem Kapitel.

§ 67. **Cadmiumverbindungen.** Es kommen zu technischem Gebrauche vor:

1. Bromcadmium zu photographischen Zwecken. 2. Das gelbe Schwefelcadmium als Malerfarbe.

Die wichtigste Verunreinigung ist wohl das Zink. Die Lösung des ersten Salzes in Wasser und etwas Salzsäure muss durch Schwefelwasserstoff einen rein und tiefgelben Niederschlag hervorbringen und in der davon abfiltrirten Lösung darf sich durch Schwefelammonium nichts mehr fällen lassen. Das gelbe Schwefelcadmium kann mit Schwefelarsen verfälscht vorkommen. Diess wird durch Schwefelammonium aus demselben ausgezogen und kann aus dieser Lösung durch Salzsäure als gelber Niederschlag abgeschieden werden. Zinnsulfid, möglicherweise in betrügerischer Absicht beigemengt, wird auf gleiche Weise entdeckt.

Schwefelarsen lässt sich überdiess durch Erhitzen in einer Glasröhre, wodurch es verflüchtigt wird, nachweisen.

Erkannt werden Cadmiumverbindungen an dem durch Schwefelwasserstoff in ihren sauren Lösungen entstehenden gelben, durch Erhitzung sich nicht verflüchtigenden und in Schwefelammonium unlöslichen Niederschlag.

§ 68. **Quecksilber und seine Verbindungen.**

1. **Metallisches Quecksilber.** Beimengungen anderer Metalle (Kupfer, Zink, Eisen und namentlich Blei) sind nicht selten. Das Quecksilber läuft, wenn es derartige Verunreinigungen enthält, leicht an, und lässt beim Laufen eines Tropfens über Papier einen Schweif. Die beigemengten Metalle lassen sich in dem Quecksilber und seinen Verbindungen leicht nachweisen durch Erhitzen in einem Porzellantiegel, wodurch das Quecksilber und die meisten seiner Verbindungen sich verflüchtigen, die andern, näher zu untersuchenden, Verbindungen zurücklassend.

2. **Zinnober,** Schwefelquecksilber, findet sich im Handel *a*) in ganzen Stücken von krystallinischem Gefüge, welche selten verunreinigt sind; *b*) als pulvrige Masse, die oft absichtliche Beimengungen enthält, aber auch von der Darstellung (namentlich auf nassem Wege) abhängige Verunreinigungen mit sich führen kann.

Viele, namentlich die in betrügerischer Absicht zugefügten Beimengungen von Eisenoxyd, Ziegelmehl, Mennige, chromsaurem Bleioxyd bleiben zurück, wenn eine Probe des Zinnobers in einem Glaskölbchen erhitzt wird, wodurch er sich verflüchtigt. Drachenblut wird erkannt, wenn man ihn mit Weingeist übergiesst und erwärmt, wobei dieser sich roth färbt. Auch giebt es in diesem Fall beim Erhitzen einen brenzlichen Geruch.

Salmiak, der oft in betrügerischer Absicht zugesetzt werden soll, lässt sich finden durch Behandeln mit warmem Wasser, das ihn aufnimmt und mit Aetzkali oder Natron versetzt und etwas erwärmt Ammoniakdämpfe ausstösst.

Der auf nassem Wege dargestellte Zinnober kann etwas metallisches Quecksilber, oder, von der Operation diess zu entfernen herrührend, salpetersaures Quecksilberoxyd enthalten.

Reiner Zinnober wird von verdünnter Salpetersäure nicht angegriffen, enthält er aber metallisches Quecksilber, so wird in der von dem Zinnoberpulver abgegossenen sauren Flüssigkeit durch Schwefelwasserstoff ein braunschwarzer Niederschlag hervorgebracht. Wenn er salpetersaures Quecksilberoxyd enthält, so wird er mit einer Lösung von Schwefelleber (Schwefelkalium oder Schwefelnatrium) kalt übergossen dunkler. Wird derselbe mit Aetznatronlösung gekocht und die Lösung mit Salpetersäure etwas sauer gemacht, sodann Schwefelwasserstoff zugesetzt, und erfolgt dadurch ein gelber, in Schwefelwasser-

stoffammoniak wieder löslicher Niederschlag, so enthielt der Zinnober Schwefelarsen.

Seine Unterscheidung von andern Farben siehe Kap. XVIII. Farben.

3. **Chlorquecksilber** [Doppeltchlorquecksilber, Quecksilberchlorid, Quecksilbersublimat]. (Das Quecksilberchlorür hat keine technischen Verwendungen.)

Dasselbe soll schön weiss sein, sich in 2 Theilen kochenden, und in der 16—20fachen Menge kalten Wassers lösen, auch in Alkohol und Aether löslich sein. In der Hitze muss es sich vollständig verflüchtigen lassen. Durch einen Tropfen Zinnchlorür soll die Lösung desselben, auch bei ausserordentlich grosser Verdünnung, noch einen grauschwarzen pulverigen Niederschlag geben.

4. **Jodquecksilber**, Quecksilberjodid. Ein rothes Pulver, das in Wasser nicht löslich ist, und an kochendes Wasser nichts abgeben soll. In heissem Weingeist soll es sich lösen (Zinnober nicht). Es soll sich in der Hitze vollkommen verflüchtigen. Aetzkali und Aetznatron lösen es vollständig auf.

5. **Salpetersaures Quecksilberoxydul** (Sécrétage oder Beitze der Hutmacher). Es wird bei Zusatz von viel Wasser in ein unlösliches basisches Salz und ein lösliches saures verwandelt. In Wasser, dem etwas Salpetersäure zugesetzt worden, ist es löslich. Kochsalzlösung in hinreichender Menge zugesetzt muss alles Quecksilber daraus fällen, so dass Aetznatron in der abfiltrirten Lösung keine Fällung hervorbringt. Aetzammoniak muss einen schwarzen Niederschlag darin erzeugen, nicht einen zuletzt weiss werdenden. Treffen die beiden letzten Reaktionen nicht zu, so ist Quecksilberoxydsalz darin enthalten.

6. **Salpetersaures Quecksilberoxyd**, (im Quikwasser) ebenfalls farblos und flüchtig, wird durch Wasser in ein gelbes basisches Salz, das niederfällt, und in ein gelöstes saures zerlegt. Löst sich in verdünnter Salpetersäure vollständig. Kochsalzlösung darf keinen Niederschlag in seiner Lösung erzeugen (Quecksilberoxydul), auch muss Aetzammoniak die Lösung weiss fällen; wird es dadurch schwarz niedergeschlagen, so verräth diess auch Oxydulsalz.

7. **Knallsaures Quecksilberoxyd.** Knallquecksilber kommt wegen seiner Gefährlichkeit nicht im Handel vor, und wird aus dem gleichen Grund wohl nie absichtlich verfälscht werden; kleine Verunreinigungen, vom metallischen Quecksilber herrührend, schaden seiner Verwendung als Zündmittel nicht.

Erkennungsmittel der Quecksilberverbindungen. Alle Quecksilberverbindungen, mit etwas feuchter Soda zusammen gerieben und in einem Glasröhrchen über der Weingeistflamme erhitzt, liefern am kalten Theil der Röhre metallisches Quecksilber in kleinen Tröpfchen.

§ 69. Silber und seine Verbindungen.

1. **Das metallische Silber.** Des Silbers wesentlichste und häufigste Verunreinigung ist das Kupfer. Durch Lösen in Salpetersäure und Uebersättigen der Lösung mit Aetzammoniak wird das Kupfer angezeigt, da es der Lösung eine blaue Färbung ertheilt.

2. **Schwefelsilber.** Durch Zusammenschmelzen von Silber mit Schwefel (oft Blei und Kupfer) wird das sogenannte Niello erhalten. Dasselbe stösst, an der Luft erhitzt, Dämpfe von schefliger Säure aus. Die rückständige Masse ist in Salpetersäure zu lösen, die Metalle darin aufzusuchen und zu bestimmen, wie in Kap. III. angegeben.

3. **Salpetersaures Silberoxyd.** Das feste geschmolzene, der Höllenstein, soll weiss, und in Wasser vollkommen löslich sein; ein äusserlich geschwärztes Präparat ist desshalb noch nicht zu verwerfen, weil das Salz durch Lichteinfluss leicht sich schwärzt. Das Gleiche gilt für die Krystalle. Beide sollen sich vollkommen in reinem Wasser lösen. Die Lösungen desselben werden durch Lichteinfluss schwarz. Mit Aetzammoniak versetzt darf die Lösung nicht blau erscheinen (Kupfer). Wird die Lösung, mit reiner Salzsäure versetzt, erwärmt, das Klare von dem Niederschlag abgegossen und verdampft, so darf kein salziger Rückstand bleiben (Salpeter, der zuweilen als Verfälschung desselben dient).

4. **Zur Versilberung** dienen sowohl feste, als flüssige Präparate. Erstere enthalten Chlorsilber, letztere sind Lösungen von Silbersalzen in *a*) Gemengen von Kochsalz und Weinstein, *b*) in unterschwefligsaurem Natron (oft mit Weingeist und Gallussäure versetzt), *c*) in Cyankaliumlösung, oder *d*) in Blutlaugensalzlösung. Die beiden letztern sind für die galvanische Versilberung die gebräuchlichsten. Man erfährt den Silbergehalt dieser sämmtlichen Mittel durch Abdampfen einer abgewogenen Menge Flüssigkeit auf dem Wasserbad, und Abwägen des Rückstandes, sodann Mengen desselben mit der etwa doppelten Menge gepulverten Salmiaks und Erhitzen, bis sich keine Dämpfe mehr entwickeln, wiederholtes Uebergiessen, Erwärmen des Rückstandes mit wässerigem Ammoniak, bis die dadurch erfolgte Lösung beim Zusatz von Salzsäure nicht mehr getrübt wird, Kochen der Lösung mit Aetzlauge und Zucker, wobei sie ein zuerst schwarzes, dann zusammenballendes Pulver von metallischem Silber ausscheidet, das mit destillirtem Wasser öfter ausgekocht, auf einem Filter gesammelt, geglüht und gewogen wird.

Erkennungsmittel der Silberverbindungen. Die Silberverbindungen liefern alle, mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr geschmolzen, weisse metallische Flitter und keinen Beschlag. Die gelösten Silbersalze werden durch Salzsäure in weissen käsigen Flocken gefällt, durch

Lichteinfluss wird der Niederschlag blau bis schwarz; der frische Niederschlag ist in Ammoniak löslich.

Empirische Mittel der Praktiker zur Unterscheidung ächten Silbers von silberähnlichen Gemischen. Eine von *Runge* angegebene Probe auf Silber besteht darin: Man mache sich eine Mischung aus doppelt chromsaurem Kali mit verdünnter Schwefeläure (8 Wasser auf 1 engl. Schwefelsäure mit $^3/_4$ chromsaurem Kali). Das zu untersuchende Metall tauche man in diese Flüssigkeit; wird das Metallstück roth, so ist es Silber, und zwar um so silberreicher, je stärker die Röthung ist.

Rössler giebt an, man solle das Metallstück auf dem Probirstein (einem schwarzen Kieselschiefer) stark abreiben, so dass man einen etwa linienbreiten Strich erhalte, dann den Strich mit Salpetersäure benetzen, wodurch er verschwindet. Der nassen Stelle führt man an einem Glasstäbchen ein wenig Salzsäure zu. Erfolgt dadurch käsige Trübung, oder bei ganz schwachen Versilberungen oder armen Legirungen nur ein ölartiger Schimmer der Oberfläche der Flüssigkeit, so ist man der Gegenwart des Silbers (da Blei eine ganz andere, leicht unterscheidbare, bei Verdünnung mit einem Tropfen Wasser verschwindende Trübung erzeugt) ganz gewiss. Noch zweilöthiges Silber giebt auf's deutlichste die genannte Reaktion mit Salzsäure. Diess Verfahren, das nicht schwerer ist, als das gewöhnliche der Silberarbeiter, die mit Strichen von 16 Probirnadeln von verschiedener Löthigkeit die auf dem Stein erhaltene Farbe vergleichen, giebt wohl schärfere Resultate, als diess längst bekannte.

Die Bestimmung und Trennung des Silbers siehe B. dieses Kapitels.

B. Bestimmung und Trennung der Oxyde der Silberkupfergruppe von einander und von andern Basen.

§ 70. Die Oxyde der Silberkupfergruppe sind charakterisirt besonders dadurch, dass sie 1) aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff als Schwefelmetalle gefällt werden; 2) dass die Schwefelmetalle in Schwefelalkalien, am besten in Schwefelammonium unlöslich sind. Durch die erstere Eigenschaft unterscheiden sie sich und lassen sie sich trennen von den Oxyden der vorangegangenen Gruppen, durch das zweite Verhalten werden sie von den Oxyden der nachfolgenden Gruppe geschieden.

Die Scheidung dieser beiden Gruppen, der Silberkupfer- und der Goldzinngruppe von den in den vorangegangenen Kapiteln behandelten Gruppen wird in folgender Weise ausgeführt. Man säuert die

Lösung etwas mit Salzsäure an, oder, wenn diese einen Niederschlag hervorbringt, mit Salpetersäure und verdünnt die Lösung. In dieselbe wird nun ein Strom Schwefelwasserstoff geleitet. Es muss hier bemerkt werden, dass, in dem Fall wenn Zinkoxyd und zugleich Arsensäure in der der Untersuchung unterliegenden Verbindung sich befindet, etwas von dem ersteren mit in den Niederschlag eingeht. Der Niederschlag wird auf einem Filtrum gesammelt, mit etwas schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, sodann mit einer Lösung von Schwefelwasserstoffschwefelammonium (wenn Kupfer aber kein Quecksilber vorhanden ist, so geschieht die Auflösung besser mit Schwefelkalium als mit Schwefelammonium, da Schwefelammonium etwas Kupfer löst, während aber Schwefelquecksilber durch Schwefelkalium gelöst wird) übergossen und damit längere Zeit digerirt, sodann filtrirt und mit Schwefelammonium nachgewaschen. Das Ungelöste enthält die Schwefelverbindungen der Metalle der Silberkupfergruppe.

Einige Metalle der Silberkupfergruppe zeigen ausser den genannten gemeinschaftlichen Charakteren noch ein spezielles Verhalten, durch welches sie sich von allen andern Metallen unterscheiden, so dass es oft vorzuziehen ist, man scheide sie auf Grundlage der letztern aus den Verbindungen oder Mischungen mit andern Metallen oder deren Oxyden, als dass man sie zuerst gemeinschaftlich mit allen andern der Gruppe von jenen der übrigen Gruppen trennt und die Scheidung des Einzelnen nachher vornimmt.

Es kommen solche Eigenschaften zu: 1) dem Silber, dessen Salze durch Chlorwasserstoff aus saurer Lösung vollständig gefällt werden;

2) dem Blei, dessen Salze durch Schwefelsäure aus ihren Lösungen vollständig gefällt werden können;

3) dem Quecksilber, welches selber wie alle seine Salze, deren Säure oder nichtmetallische Elemente flüchtig sind, sich verflüchtigen lässt.

§ 71. Scheidung und Bestimmung des Silbers.

a) Durch Titrirverfahren, nasse Silberprobe.

Das Verfahren, den Silbergehalt von Legirungen auf nassem Wege zu prüfen, wie es von Gay Lussac erfunden worden, kann modifizirt werden einerseits für die Zwecke eines chemischen Laboratoriums, anderseits für diejenigen von metallurgischen Anstalten, in welchen sehr häufige Bestimmungen auf die möglichst kurze und exacte Weise vorzunehmen sind.

Im erstern Falle entfernt man sich so wenig als möglich von den Einrichtungen, die zu jeder Titriranalyse nöthig sind, im letztern Falle sind die Apparate etwas complizirter und die Probeflüssigkeiten mehr auf die Zwecke des Praktikers eingerichtet als nach theoretischen Regeln zusammengesetzt.

Die nasse Silberprobe ist gerade das Umgekehrte von der Chlorbestimmung auf dem Wege der Titrirmethode.

Das Aequivalent des Silbers ist 107,97 und in runder Zahl 108. das Aequivalent des Chlornatrium = 58,46. Ein Aequivalent Silber in Lösung bedarf gerade 1 Aequivalent Kochsalz zur vollständigen Ausfällung des Silbers und Verwandlung desselben in Chlorsilber.

Die oben Kap. II angegebenen Zehendnormallösungen enthalten Kochsalz und Silber in dem genannten Verhältniss. Um den Silbergehalt in Prozenten ausgedrückt direkt durch die Analyse zu erhalten, muss man eine Menge desselben nehmen, die durch 100 C.C. Zehendnormalkochsalzlösung völlig ausgefällt werden kann. Diess ist 1,08 Gramm. Feinsilber von diesem Gewicht wird gerade auf 100 C.C. Kochsalzlösung brauchen, legirtes im Verhältniss der Prozentgehalte weniger. Handelt es sich um Silberbestimmung in einer Lösung oder in einer festen Verbindung, die nicht gerade in obiger Gewichtsmenge genommen worden, so ist die Anzahl C.C. Kochsalzlösung mit 0,0108 zu multipliziren, um den Silbergehalt zu erfahren.

Die Ausführung des Verfahrens erfolgt in der Weise, dass das gewogene Metall in einer Kochflasche mit reiner Salpetersäure und etwas Wasser übergossen, mit einem Uhrglas bedeckt an einen warmen Ort z. B. ein Sandbad gestellt wird, bis die Auflösung vollständig erfolgt ist. Das Salpetergas bläst man mit einer Glasröhre heraus. Die Lösung bringt man unter eine mit zehendnormaler Kochsalzlösung gefüllte 100 C.C. fassende Quetschhahnbürette. Die Flüssigkeit ist noch warm. Anfangs lässt man das Kochsalz in einem Strahl einlaufen; sobald man sich dem Aufhören der Trübung durch Kochsalzzufluss nähert, wird die Flüssigkeit etwas erwärmt und tropfenweise von der Normalflüssigkeit zugesetzt, zugleich immer geschüttelt, weil diess das Zusammenballen des Chlorsilbers sehr fördert. Es ist nöthig, dass man genau beachtet, wann die Trübung aufhört. Den letzten Tropfen, der keine Trübung mehr hervorbrachte, zieht man ab. Zu dem Ende muss man aber beobachtet haben, den wievielten Theil eines C.C. er misst. Handelt es sich nur um genaueres Ermitteln des Silbergehaltes einer Legirung, deren Zusammensetzung man ungefähr kennt, so setzt man auf einmal von der zehendnormalen Lösung soviel C.C. zu, dass dadurch das Silber bis auf etwa 2% ausgefällt wird. Den Rest titrirt man mittels einer kleinen Bürette und hundertnormaler d. h. zehnfach verdünnter Kochsalzlösung aus.

In Münzlaboratorien, Controlbureaus d. i. Silber-Probiranstalten und überall da, wo es sich fast täglich um Bestimmung des Silbergehaltes von Legirungen handelt, kommt das Zuletzterwähnte: ganz genaues Austitriren des annähernd bekannten Gehaltes einer Legirung an Silber sehr häufig vor. Die desshalb erforderte Schnelligkeit der Ausführung

einer Analyse und die Sicherheit erfordern ein etwas abweichendes Verfahren. Man setzt nämlich zu jeder Probe ungefähr gleichviel Normallösung, dagegen nimmt man das Gewicht der Proben wechselnd nach dem Gehalt.

Eine andere Abweichung von dem beschriebenen für chemische Laboratorien geeigneten Verfahren ist die, dass die Kochsalzlösung nicht einen einem Zehnteläquivalent Chlornatrium entsprechenden Gehalt hat, sondern so normirt ist, dass 100 C.C., d.i. ein Deciliter derselben, gerade 1 Gramm Feinsilber entsprechen. Das Aequivalent des Silbers ist 107,97. Setzt man also 107,97 : 58,46 = 100 : x, so erhält man 54,15 = x als die Menge Kochsalz, welche auf 10 Liter Flüssigkeit zu nehmen ist, und welche für 100 Proben ausreicht. Nebst dieser Lösung hat man noch eine zehnfach verdünnte und eine Silberlösung nöthig, die 1 Gramm Feinsilber in 1 Liter Flüssigkeit enthält. Unten wird die Darstellung dieser Normallösungen näher angegeben werden.

Die Ausführung einer Silberprobe geschieht in folgender Weise:

Angenommen, es sei der Gehalt einer (französischen) Silbermünze zu bestimmen, welche gesetzlich wenigstens $^{897}/_{1000}$ Silber enthalten soll. Man vermuthet, sie enthalte nur $^{896}/_{1000}$; 1,116 Gr. Legirung von letzterm Gehalt würden 1 Gr. Silber enthalten (1000 : 896 = 1,116 : 1,00). Man wägt sehr genau 1,116 Gr. der Legirung ab, welche man in eine Flasche bringt (die mit einem eingeriebenen Glasstöpsel verschlossen werden kann); man löst sie darin in 5 oder 6 Gr. reiner Salpetersäure (von 1,178 spez. Gew. = 22° Bè) auf und giesst dann in die Flasche 1 Deciliter Zehendnormalsalzlösung. Es ist klar, dass, wenn die Legirung wirklich den Gehalt von $^{896}/_{1000}$ hat, wie wir vorausgesetzt haben, das Silber vollständig gefällt werden muss, und die Flüssigkeit keinen Ueberschuss von Kochsalz enthalten darf. Wenn der Gehalt grösser ist, bleibt noch Silber in der Flüssigkeit; wenn er geringer ist, wurde das Silber vollständig niedergeschlagen, aber die Flüssigkeit enthält überschüssiges Kochsalz. Um darüber Gewissheit zu bekommen, versieht man die Flasche mit ihrem Stöpsel und schüttelt sie stark, damit die Flüssigkeit klar wird. Nachdem letztere ganz klar geworden ist, giesst man 1 Kubikcentimeter zehnfach verdünnte Salzlösung, d. h. hundertnormale, hinein, welche 1 Tausendtel Gramm Silber niederschlagen kann. Wenn Silber in der Flüssigkeit zurückbleibt, bildet sich eine sehr merkliche weisse Wolke. Man schüttelt die Flasche neuerdings, damit die Flüssigkeit wasserklar wird, und giesst dann einen zweiten Kubikcentimeter zehnfach verdünnter Salzlösung hinein. Wenn ein Niederschlag entsteht, macht man die Flüssigkeit neuerdings durch Schütteln klar, giesst einen dritten Kubikcentimeter genannter Salzlösung hinein, und so fort, bis sich die Flüssigkeit nicht mehr trübt. Angenommen, es hätten fünf nach einander zugesetzte

Kubikcentimeter zehnfach verdünnter Salzlösung Niederschläge hervorgebracht, aber der sechste Kubikcentimeter die Durchsichtigkeit der Flüssigkeit nicht verändert, so kann man daraus schliessen, dass nach der Fällung von 1 Gr. Feinsilber durch den Deciliter Normalsalzlösung die Flüssigkeit noch wenigstens vier Tausendtheile Silber enthielt. Da der fünfte Kubikcentimeter zehnfach verdünnter Salzlösung eine Trübung hervorgebracht hat, während der sechste keine mehr gab, so ist klar, dass die Flüssigkeit nicht mehr als 5 Tausendtheile Silber enthielt, und indem man $4\frac{1}{2}$ Tausendtheile annimmt, ist man sicher, den Gehalt an Silber bis auf $\frac{1}{2}$ Tausendtheil genau zu haben. Der wirkliche Gehalt der Legirung ist also $896 + 4\frac{1}{2}$ d. h. $900\frac{1}{2}$ Tausendtheile.

Wenn der erste Kubikcentimeter zehnfach verdünnter Salzlösung in der Silberauflösung, welche schon mit dem Deciliter Normalsalzlösung versetzt wurde, keinen neuen Niederschlag mehr hervorbringt, so ist klar, dass der Gehalt der Legirung nicht über $^{896}/_{1000}$ beträgt, und schon desshalb muss dieselbe verworfen werden. Will man ihren Inhalt genau haben, so muss man die zehnfache verdünnte Silberlösung zu Hülfe nehmen. Man beginnt damit, einen Kubikcentimeter zehnfach verdünnter Silberlösung hineinzugiessen, der den Kubikcentimeter zehnfach verdünnter Salzlösung, welchen man zugesetzt hatte, und den man neutralisiren muss, niederschlägt. Man macht die Flüssigkeit durch Schütteln klar, und setzt dann wieder 1 Kubikcentimeter zehnfach verdünnter Silberlösung zu; wenn er eine Trübung hervorbringt, schüttelt man die Flasche neuerdings, und giesst in die klar gewordene Flüssigkeit einen zweiten Kubikcentimeter zehnfach verdünnter Silberlösung. So fährt man fort, bis der Zusatz eines neuen Kubikcentimeters zehnfach verdünnter Silberlösung die Flüssigkeit nicht mehr trübt. Angenommen, die drei ersten Kubikcentimeter hätten Niederschläge gegeben und die Flüssigkeit sei beim Zusatz des vierten klar geblieben, so ist sehr wahrscheinlich, dass der dritte Kubikcentimeter nicht gänzlich zersetzt wurde; wir wollen annehmen, dass er nur zur Hälfte erforderlich war, also $2\frac{1}{2}$ Kubikcentimeter zehnfach verdünnter Silberlösung hinreichten, um das Kochsalz zu zersetzen, welches nach dem Zusatz des Zehntelliter Normalsalzlösung zurückgeblieben war. Man muss also $2\frac{1}{2}$ Tausendtheile von dem zu $^{896}/_{1000}$ angenommenen Gehalt unserer Legirung abziehen, diese Legirung hatte folglich einen Gehalt von $^{893,5}/_{1000}$.

Die Vorrichtungen, welche in der Münze zu Paris in Gebrauch sind und als sehr zweckmässig angesehen werden müssen, sind folgende.

Die Normalsalzlösung befindet sich in einem kupfernen Gefässe *V* (Fig. 33), welches innen verzinnt ist. Dieses Gefäss ist vollkommen verschlossen, um jede Verdunstung zu verhüten, welche den Gehalt der Flüssigkeit verändern würde. Die Luft kann nur durch eine *Mariotte*-sche Röhre *v v* zutreten. Dieses ziemlich hoch stehende Gefäss ist mit

einer gekrümmten Röhre *c d e* versehen, an welcher ein Hahn *r* angebracht ist. Die Pipette *A*, welche bis zum Theilstrich genau 1 Deciliter Normalsalzlösung fasst, ist mit der Röhre *c d* durch eine Glasröhre *b c* verbunden, welche letztere ein Thermometer enthält. Das Metallstück, welches die Glasröhre *b c* mit der Pipette (Fig. 34) vereinigt, hat zwei Hähne r', r'', deren Zweck wir sogleich erklären werden. Der Probirer verschliesst das Ende *a* der Pipette mit dem Finger; er öffnet die Hähne r' und r''. Die Salzlösung läuft als dünner Strahl in die Pipette, ohne deren obere Röhre zu versperren, so dass die in der Pipette enthaltene Luft frei durch den Hahn r' und die kleine Tubulatur an dessen Ende austreten kann. Wenn die Pipette ein wenig über den Strich *a* gefüllt ist, schliesst der Probirer die Hähne r' und r''.

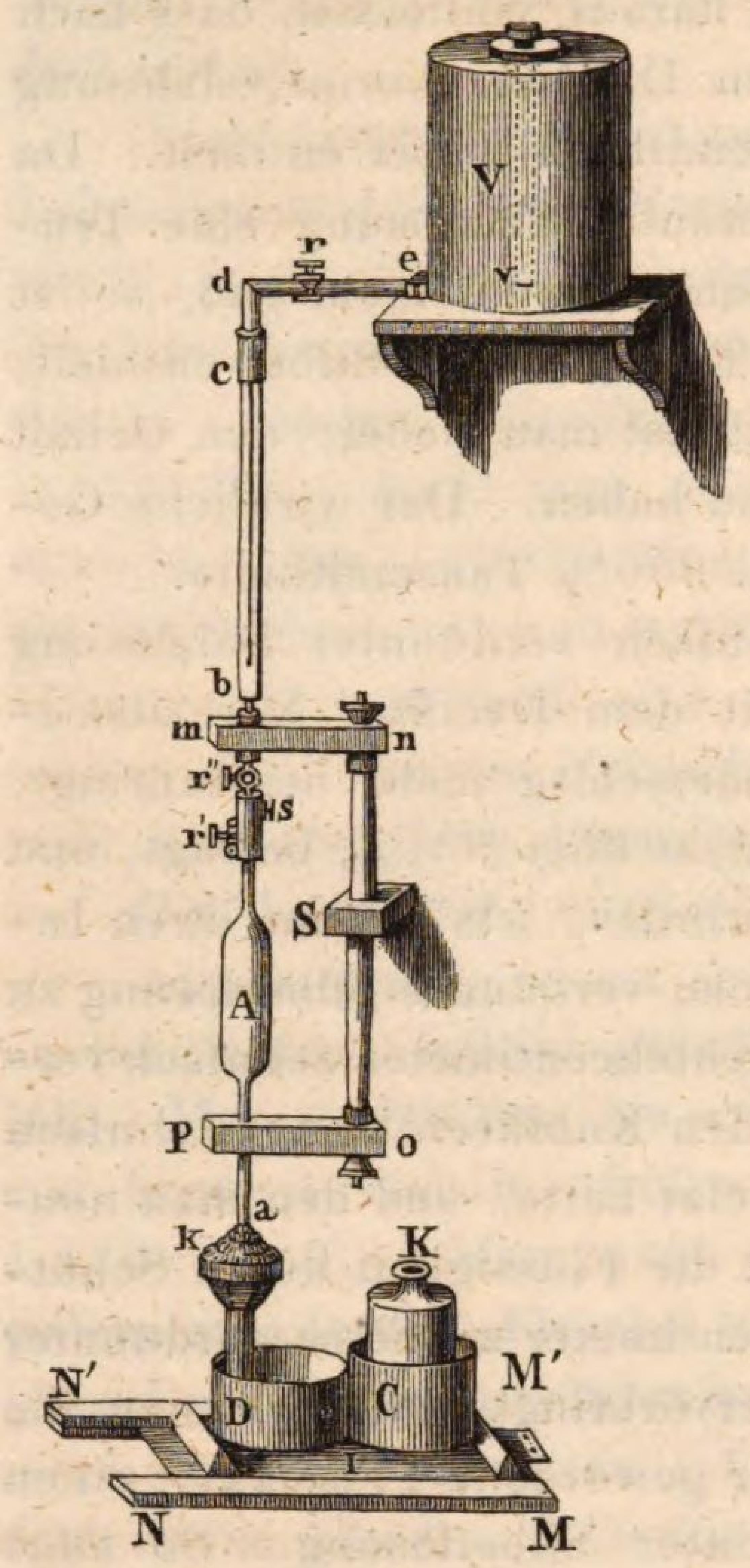


Fig. 33.

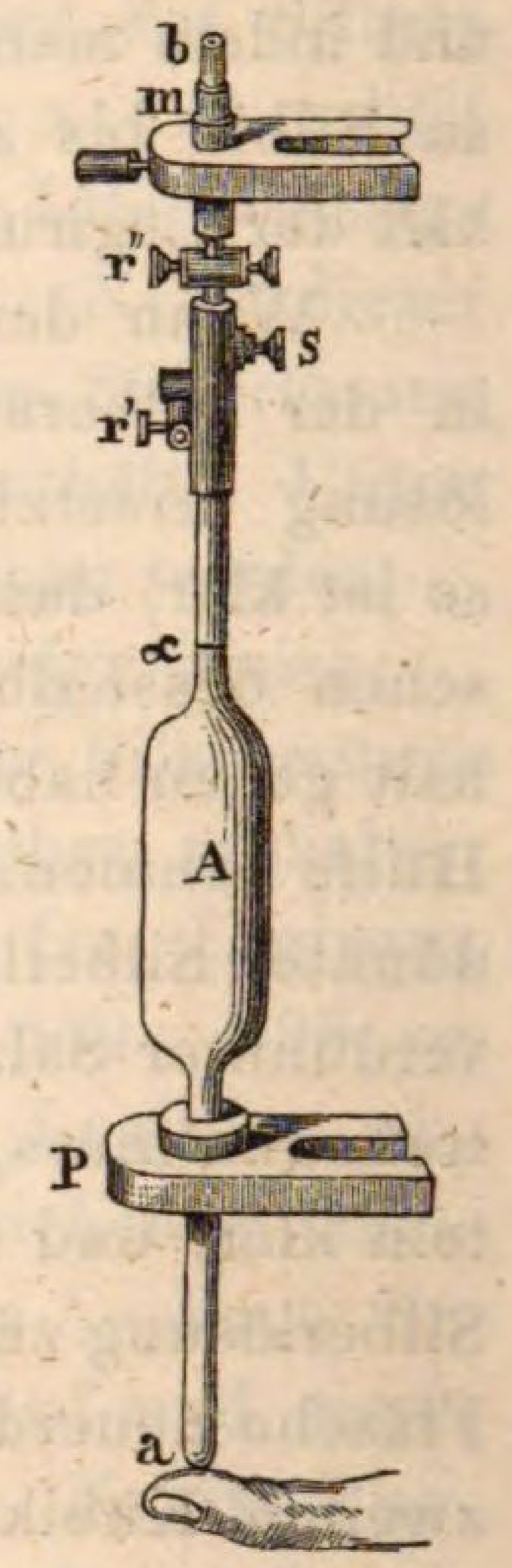
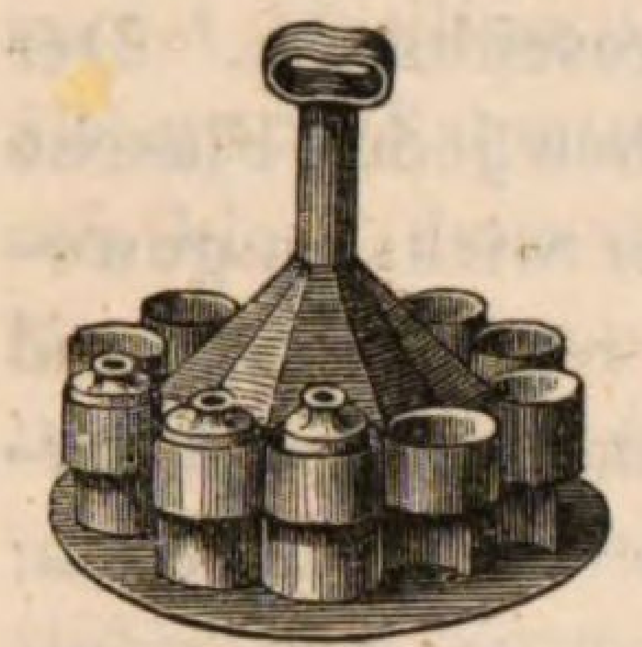


Fig. 34.

Die Flasche, welche die salpetersaure Auflösung der Legirung enthält, stellt man in das Fach *C* eines Trägers *I* (Fig. 33), welcher zwischen Leisten *M N* und *M′ N′* verschiebbar ist. Auf diesem Träger befindet sich ein Behälter *D* nebst Blechrohr mit trichterförmiger Mündung, welches oben mit einem kleinen Schwamm *k* versehen ist, der sich also an die untere Oeffnung *a* der Pipette bringen lässt. Der Probirer schiebt den Träger so, dass der Schwamm mit der Pipette in Berührung kommt, er öffnet mit Vorsicht den Hahn r' und lässt die Flüssigkeit langsam sinken, um sie am Niveau *a* aufzuhalten. Der Schwamm nimmt den letzten Tropfen der Flüssigkeit auf, welcher am Ende der Pipette hängen bliebe; hierauf schiebt der Probirer die Oeffnung der Flasche unter die Pipette, öffnet den Hahn r' und lässt die Pipette ganz auslaufen. Der letzte Tropfen bleibt an der Pipette hängen; man vernachlässigt ihn, weil die Pipette so kalibrirt ist, dass die in einem Strahl ausgelaufene Flüssigkeit genau ein Deciliter oder 100 Kubikcentimeter einnimmt. Gewöhnlich macht man eine grosse Anzahl von Proben mit-

einander: man hat dazu eine Reihe numerirte Flaschen, in deren jeder man 1,116 Gramm (falls man mit Münzen von obengenanntem Gehalt zu thun hat) Münzlegirung aufgelöst hat. Um die Auflösung zu beschleunigen, stellt man alle Flaschen auf einen Träger mit Fächern (Fig. 35); nachdem man in jede Flasche eine Legirung mit der geeigneten Menge Salpetersäure gebracht hat, taucht man den Träger in heisses Wasser. Wenn die Metalle aufgelöst sind, bläst man in jede Flasche, um die salpetrigen Dämpfe zu verjagen. Man giesst nun in jede Flasche den Deciliter Normalsalzlösung; hierauf stellt man sie in einen zweiten Träger mit zylindrischen Fächern (Fig 36), welcher am Ende einer Stahlfeder *c d* aufgehängt ist und an seinem untern Theile durch eine Spiralfeder *a b* gehalten wird. Nachdem die Flaschen mit ihren eingeschmirgelten Stöpseln verschlossen sind, fasst der Probirer den Träger an dem Stiel *e f*, schüttelt ihn einige Minuten und versetzt dadurch die Flüssigkeiten in eine so heftige Bewegung, dass sie wasserklar werden. Dann bringt er alle Flaschen auf einen schwarzen Tisch mit numerirten Fächern; jede Flasche wird in das ihrer Nummer entsprechende Fach gestellt, die zehnfach verdünnte Salzlösung ist in einer Flasche enthalten (Fig. 37), eine an ihrem unteren Ende ausgezogene Röhre mit einem Theilstrich, welcher 1 Kubikcentimeter Rauminhalt entspricht, taucht in die zehnfach verdünnte Salzlösung. Der Probirer hält den Finger auf die obere Oeffnung der Röhre, zieht sie aus der Flasche und lässt die Flüssigkeit langsam aus der Röhre auslaufen, bis sie an dem Strich steht. Er bringt diesen Kubikcentimeter in die erste Flasche und macht es ebenso mit allen andern. Er untersucht alsdann alle Flaschen nacheinander, und macht neben jeder Flasche, worin sich ein Niederschlag bildete, mit Kreide einen Strich auf den schwarzen Tisch. Er stellt alsdann neuerdings die Flaschen auf den Träger Fig. 36 und macht die Flüssigkeiten durch Schütteln klar. Er stellt die Flaschen wieder auf den Tisch und giebt neuerdings


Fig. 35.

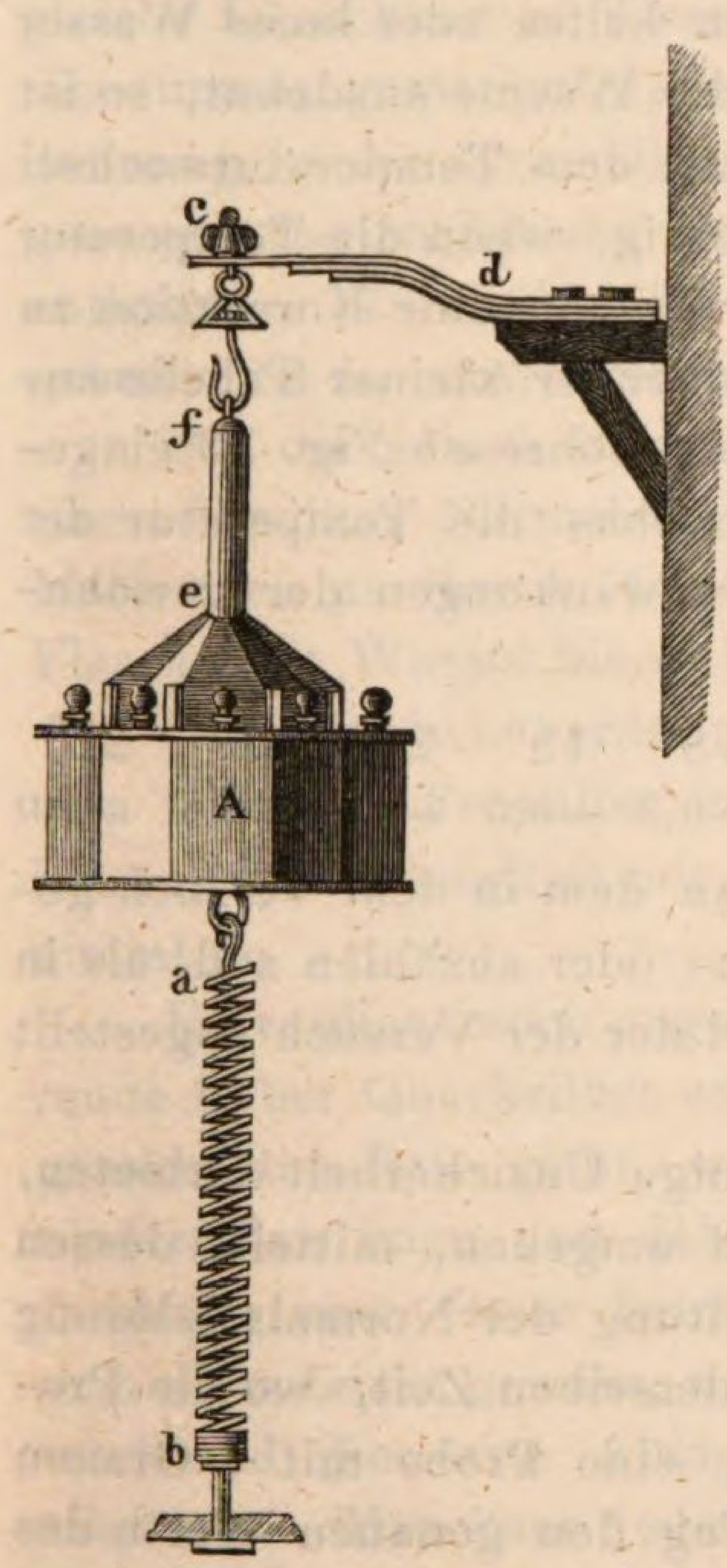


Fig. 36.


Fig. 37.

1 Kubikcentimeter zehnfach verdünnter Salzlösung in jede Flasche, worin vorher ein Niederschlag entstanden war. Die Flaschen, worin sich die Flüssigkeit nicht trübt, werden sogleich ausgeschlossen. Der Probirer zählt nun die Anzahl von Strichen, welche neben jeder Flasche mit Kreide gemacht wurden, welche Zahl diejenige der wirksam gewesenen Kubikcentimeter zehnfach verdünnter Salzlösung repräsentirt, und für den letzten Kubikcentimeter, welcher wahrscheinlich nicht ganz zersetzt wurde, $\frac{1}{2}$ abziehend, hat man die Anzahl von Tausendtheilen, welche für jede Legirung zu dem angenommenen Gehalt von $\frac{896}{1000}$ addirt werden müssen.

Die Normalsalzlösung wird bei der Temperatur von 15⁰ Cels. bereitet, was durch Einstellen des Gefässes in kaltes oder laues Wasser geschieht. Da diese Auflösung sich durch die Wärme ausdehnt, so ist klar, dass ihr Gehalt dem Volum nach sich mit dem Temperaturwechsel ändern muss. Es ist daher unumgänglich nöthig, wenn die Temperatur der Auflösung nicht 15^0 Cels. ist, bei allen Proben eine Korrektion zu machen. Diese Korrektion findet man in folgender kleiner Tabelle angegeben, und man versäumt nicht, das in der Röhre *c b* Fig. 33 eingeschlossene Thermometer zu beobachten, welches die Temperatur der Salzlösung anzeigt. Die Tabelle für die Schwankungen der gewöhnlichen Temperatur sind:

10^0—12^0	13^0—14^0	15^0	16^0	17^0	18^0	19^0	20^0	21^0	22^0
+0,2	+0,1	richtig	−0,1	−0,2	−0,3	−0,5	−0,6	−0,8	−1,0

Diese Tabelle ist so zu verstehen, dass man dem in dem Versuch gefundenen Resultat so viele Tausendtheile zu- oder abzählen soll, als in der untern Zeile je nach der Temperatur, bei der der Versuch angestellt wurde, angegeben sind.

Diese Korrektionen, welche immer einige Unsicherheit darbieten, lassen sich aber durch folgenden Kunstgriff umgehen, mittelst dessen man zu gleicher Zeit einer schlechten Bereitung der Normalsalzlösung Rechnung trägt. Man macht jeden Tag zu derselben Zeit, wo die Proben der Münzlegirungen angestellt werden, eine Probe mit 1 Gramm Feinsilber. Diese Probe giebt für jeden Tag den genauen Werth des Gehalts der Normalsalzlösung; alle gleichzeitig gemachten Proben können folglich nach dem Betrag der Abweichung dieses Gehaltes vom Normalgehalt korrigirt werden.

Gewöhnlich bereitet man eine grosse Menge Normalsalzlösung auf einmal und man benutzt hiezu das käufliche Kochsalz. Man löst z. B. 541,5 Gramm solches Salz in 4 Liter Wasser auf; man filtrirt die Flüssigkeit und setzt ihr die erforderliche Menge Wasser (bis zu 100 Litern, für ungefähr 1000 Proben ausreichend) zu, um die Normalsalzlösung zu erhalten, indem man das Salz hiebei als rein betrachtet. Man erhält so

eine Auflösung, deren Gehalt sich dem richtigen wenigstens nähert. Man bestimmt nun den wahren Gehalt der Auflösung genau, indem man 1 Deciliter dieser Flüssigkeit in eine Auflösung von 1 Gramm reinen Silbers in Salpetersäure giesst. Man macht die Flüssigkeit durch Schütteln klar; dann bestimmt man mittelst einer zehnfach verdünnten Salzlösung oder der verdünnten Silberlösung genau die Anzahl von Tausendtheilen Silber oder Kochsalz, welche frei bleiben. Man erfährt so, welche Quantität Wasser oder Kochsalz man zusetzen muss, um den richtigen Gehalt der Normalsalzlösung herzustellen. Nach diesem Zusatz macht man eine neue Probe, und so fort, bis man sicher ist, dass die Flüssigkeit vom Normalgehalt nicht merklich abweicht.

Da das Kochsalz bei verschiedenen Temperaturen beinahe ganz die gleiche Löslichkeit in Wasser hat, hat man auch vorgeschlagen, es solle eine immer gesättigte Lösung vorräthig gehalten und diese durch Verdünnung in die Normallösung umgewandelt werden. 170 C.C. einer ganz gesättigten Lösung werden ziemlich genau 54,15 Gramm Kochsalz enthalten. 170 C.C. auf 10 Liter verdünnt stellen also die, wie angegeben noch zu controlirende und zu korrigirende, Normallösung dar.

Um die zehnfach verdünnte Salzlösung zu bereiten, bringt man einen Deciliter Normalsalzlösung in eine Flasche, welche durch einen Markstrich an ihrem Hals 1 Liter Rauminhalt anzeigt, und füllt die Flasche mit Wasser bis zu diesem Strich voll.

Die zehnfach verdünnte Silberlösung wird dadurch bereitet, dass man 1 Gramm Feinsilber in 5 oder 6 Gramm Salpetersäure auflöst, und hierauf die Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, bis sie genau 1 Liter einnimmt.

Es verdient noch angeführt zu werden, dass, wenn das zu probirende Silber Quecksilber enthält, die Probe auf nassem Wege leicht ungenaue Resultate giebt, weil das Quecksilber im Zustande von Chlorür niederfallen kann und daher einen Theil Kochsalz zersetzt. Wenn die Legirung eine etwas beträchtliche Menge Quecksilber enthält, wird man diess leicht gewahr, weil die Flüssigkeit durch Schütteln nicht klar wird und die erste Ablagerung von Chlorsilber sich am Licht nicht schwärzt. Man kann jedoch den genauen Gehalt der Legirung auf nassem Wege erhalten, wenn man die Probe mit einer neuen Portion solchen Silbers wieder beginnt, nachdem man der salpetersauren Auflösung zuvor eine gewisse Menge essigsaures Natron ($\frac{1}{2}$ Gramm auf 5 Tausendtheile Quecksilber) zugesetzt hat, welches sich der Fällung des Quecksilbers widersetzt.

Wenn das zu probirende Silber einige Tausendtheile Schwefelsilber enthält, so bleibt von diesem nach der Behandlung des Metalls mit Salpetersäure ein Theil unaufgelöst als schwarzes Pulver zurück; in diesem Fall versetzt man die Silberauflösung (nach Gay-Lussac) mit

5—6 Kubikcentimetern konzentrirter Schwefelsäure: das Schwefelsilber löst sich dann augenblicklich auf; um aber vollkommen sicher zu sein, hält man die salpetersaure Auflösung kurze Zeit in ein kochendes Wasserbad.

b) Ein wägendes Verfahren, üblich vorzugsweise in der hüttenmännischen Praxis, ist die Kupellation. Dieses Verfahren beruht ganz, wie die Kupellation der Goldlegirungen, darauf, dass das Kupfer und andere unedle Metalle der Legirung oder des Erzes mit geschmolzenem Blei und Luft in Berührung sich oxydiren und sich mit dem ebenfalls sich oxydirenden Blei in die Masse der Kapelle (siehe Kap. I., Apparate) ziehn, während die edlen Metalle ein Korn bilden, das nicht einsickert. Es muss sich der Bleizusatz nach dem Feingehalt richten, und dieser ist bei Legirungen desshalb zuerst ungefähr mittelst des Probirsteins und der Probirnadeln (siehe A. dieses Kap.) zu ermitteln. Im Ganzen bedarf es um so mehr Blei, je kupferreicher die Legirung ist; aber die Abnahme des zur Kupellation nothwendigen Blei's steht desshalb doch nicht im Verhältniss zum geringern Kupfergehalt der zu prüfenden Legirungen. Die silberreichern nämlich erfordern ein grösseres Verhältniss von Blei zu Kupfer, als die silberärmern, weil der grössere Silbergehalt das Kupfer gewissermassen vor der Oxydation und Verbindung mit Bleioxyd schützt.

Es sind folgende Verhältnisse als die zweckmässigsten erkannt worden.

Feingehalt in 1000stel.		Feingehalt in Loth und Gran.			Bleimenge.
1000	—	16 L.	0 Gr.	—	0,3
950	—	15 ,,	3,6 ,,	—	3
900	—	14 ,,	7,2 ,,	—	7
800	—	12 ,,	14,4 ,,	—	10
700	—	11 ,,	3,6 ,,	—	12
600	—	9 ,,	10,8 ,,	—	14
500	—	8 ,,	0 ,,	—	16—17
400	—	6 ,,	7,2 ,,	—	16—17
300	—	4 ,,	14,4 ,,	—	16—17
200	—	3 ,,	3,6 ,,	—	16—17
100	—	1 ,,	10,8 ,,	—	16—17
1	—	0 ,,	0,228 ,,	—	16—17

Die langsam getrocknete Kapelle wird in der Muffel hellrothglühend gemacht, das meiste Blei, mit Zurückbehalten eines dünn ausgewalzten Stückes, in das man die Silberprobe wickelt, eingetragen und stark erhitzt, bis das Blei schmelzend raucht und sich dreht. Nun wird die Silberprobe zugesetzt, immer stark in Hitze erhalten, bis die schmelzende Masse stärkern Glanz zeigt. Ist das eingetreten, so wird die Ka-

pelle in den vordern weniger heissen Theil der Muffel gezogen und das »Blicken«, das plötzliche Hellglänzend- und Metallischwerden abgewartet. Nach diesem lässt man möglichst langsam erkalten, nimmt das Korn von der Kapelle, reinigt es mit einer Kratzbürste und wägt es ab. Ein kleiner Silberverlust durch Verdampfen und Einsickern in die Unterlage ist unvermeidlich; von grossem Einfluss auf die Silberausbeute ist auch die Temperatur; der Verlust nämlich bei hoher Hitze grösser.

§ 72. Scheidung und Bestimmung des Blei.

a) Gewichtsanalyse.

Die Lösung der Salze wird mit etwas verdünnter reiner Schwefelsäure versetzt, bis ein kleiner Ueberschuss derselben vorhanden ist, dann das doppelte Volum Weingeist zugegeben und nach mehrstündigem Stehenlassen, wenn der Niederschlag sich vollständig abgesetzt hat, filtrirt. Letztrer wird mit Weingeist ausgewaschen, getrocknet und nach dem Abnehmen vom Filter in einem Porzellantiegel unter Hinzufügen der auf einem Platindeckel nach dem Verbrennen gebliebenen Filterasche gelinde geglüht. Der Niederschlag enthält 73,56 % Bleioxyd.

Sind in der Lösung Baryt, Strontian oder Kalksalze vorhanden gewesen, so lässt sich die Fällung und Trennung des Blei mit Schwefelsäure nicht ausführen.

b) Titrirverfahren. Ein sehr einfaches und bei einiger Sorgfalt hinlänglich genaues Verfahren ist folgendes. Dasselbe setzt voraus, dass sich in der Lösung nicht Oxyde befinden, die durch Kleesäure gefällt werden. Man füllt die Lösung in ein Kochglas, das etwa 300 C.C. fasst und mit einer Marke für diess Maass versehen ist. Man fällt durch Normalkleesäure, die man aus der Bürette zulaufen lässt, aus der vorher mit einem Tropfen Lacmustinktur versetzten Lösung das Blei, indem man so lange Säure zulaufen lässt, bis keine Trübung mehr erfolgt. Dann fügt man etwas Ammoniak bis zur Blaufärbung des Lacmus hinzu und füllt bis zur Marke mit Wasser auf. Nach einiger Zeit hat sich das kleesaure Bleioxyd ziemlich abgesetzt und man kann etwa 100 C.C. klare Flüssigkeit mit einer Pipette herausheben und in diesen die freie Kleesäure (d. h. die nicht an Bleioxyd gebundene) durch Chamäleon bestimmen. Vorher ist geprüft, wie sich die gebrauchte Chamäleonlösung zu der Normalkleesäure verhält. Es seien z. B. 9,5 C.C. erstrer gleich 3 C.C. der letztern. Man reduzirt die gebrauchten C.C. Chamäleon auf Normalkleesäure; hat man z. B. für die 100 C.C. abgehobener Flüssigkeit 11 C C. Chamäleon bis zum Nimmerentfärbtwerden des Letztern gebraucht, so entspricht diess $\frac{3,11}{9,5}$ 3,47 C.C. Normalkleesäure und in den 300 C.C. Flüssigkeit 10,41 C.C. Normalkleesäure. Man habe aber im Ganzen 24 C.C. zugesetzt. Die an das Blei gebundene beträgt also 13,59: jeder C.C. Kleesäure entspricht aber 0,103 Blei oder 0,11157

Bleioxyd, man hatte also von letzterem in der Lösung 13,59 + 0,11157 = 1,5172 Gramm.

§ 73. Scheidung und Bestimmung des Quecksilbers.

Aus Legirungen mit Metallen, die nicht flüchtig sind und sich nicht beim Erhitzen unter Sauerstoffzutritt oxydiren, kann das Quecksilber durch Hitze ausgetrieben und aus dem Gewichtsverlust der vorher gewogenen Legirung bestimmt werden. In diesem Falle nimmt man die Erhitzung in einem Porzellantiegel über einer gutziehenden Spirituslampe oder über der Gasflamme vor. Sind die Metalle unter diesen Umständen oxydirbar, so erhitzt man die gepulverte und abgewogene Masse in einer kleinen Retorte, deren Hals nach dem Austreiben des Quecksilbers, während dieselbe noch glüht, abgeschmolzen wird.

Man kann aus Quecksilberverbindungen, Salzen, Schwefelverbindungen u. s. w. das Quecksilber auf folgende Weise austreiben und als Metall sammeln und bestimmen. (Legirungen können durch Lösen in Salzsäure oder Königswasser in Chloride umgewandelt werden.) Das beste Verfahren ist folgendes. Man mengt die gewogene Verbindung mit etwas Kreidepulver und kohlensaurem Natron in einer Reibschale. Eine Glasröhre von etwa ½ Zoll lichter Weite und 1′ Länge aus schwerschmelzbarem Glase wird an einem Ende zugeschmolzen, in dieses Ende füllt man einen Zoll hoch ein Gemenge von Kreidepulver und doppelt kohlensaurem Natron zu gleichen Theilen, darauf bringt man aus der Reibschale ohne Verlust das Gemisch von Kreide und der der Untersuchung unterliegenden Verbindung, auf diese wieder einige Zoll hoch Kreide und zieht dann das offene Ende zu einem etwas gebogenen mehrzölligen Schenkel aus. Die Röhre legt man auf einen Verbrennungsrost (wie er Kap. XIX. bei der organischen Elementaranalyse beschrieben ist), den Schnabel wendet man am vordern Rostende nach unten und taucht ihn in eine kleine Flasche mit engem Halse, in welcher sich etwas Wasser befindet, so weit ein, dass er gerade die Oberfläche des Wassers berührt. Man bewirkt durch gelindes Aufschlagen der Röhre auf einen Tisch, dass in ihrem obern Theile über dem Pulver ein Kanal offen bleibt, um den Gasen Austritt zu lassen. Nun beginnt man durch Anlegen von Kohlen um den vordern Theil der Glasröhre diese zu erhitzen, legt, wenn die vordere Kreidepulverschicht glüht, weitere Kohlen zu, von vorn nach hinten fortfahrend, bis zuletzt die ganze Röhre glüht. Die dadurch entwickelte Kohlensäure treibt den Quecksilberdampf aus der Röhre heraus in die Vorlage, wo er sich verdichtet. Das Quecksilber wird sammt dem Wasser, oder einem kleinen Theil des Wassers, in eine kleine Schale geschüttelt und bei etwa 100° C. (im Luftbad siehe Kap. I) das Wasser verdunstet, das Quecksilber sodann gewogen.

Kommt neben dem Quecksilber Blei oder Silber in Lösung vor, oder in Legirungen, die man in Salpetersäure gelöst hat, so ist es zweckmässig, diese beiden Metalle nach den in § 71 u. 72 angegebenen Methoden zuerst abzuscheiden.

Von den übrigen Oxyden der Kupfersilbergruppe, so wie von allen nicht flüchtigen übrigen Metalloxyden und Metallen oder Sulfiden, lässt es sich nach einer der beiden in diesem § genannten Methoden trennen.

Ist es nicht von einem aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalle begleitet, so kann es als Sulfid bestimmt werden. Der Niederschlag wird auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, bei 100° im Luftbad so lange getrocknet, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigt und gewogen, er enthält 86,21 % Quecksilber.

Getrennte Bestimmung von Quecksilberoxyd und Quecksilberoxydul. Hat man beide Oxyde zusammen in Lösung, so kann man das Oxydul in der verdünnten Flüssigkeit durch Salzsäure als Chlorür fällen, diess auf einem gewogenen Filter sammeln, bei 100° C. trocknen und wägen. Der Niederschlag enthält 84,95 % metallisches Quecksilber.

§ 74. Trennung des Kupfers.

Ist in einer Legirung oder einer Lösung Kupfer neben Silber, Blei oder Quecksilber enthalten, so werden die drei Metalle nach den in vorangehenden §§ angegebenen Methoden abgeschieden.

Findet es sich neben Cadmiumoxyd oder Wismuthoxyd oder beiden in Lösung, so lässt es sich von diesen trennen durch Versetzen mit einem Ueberschuss von kohlensaurem Ammoniak, welches das Kupferoxyd löst, die andern beiden Oxyde aber als kohlensaure Salze in dem Niederschlag lässt. Man erwärmt vor der Filtration und lässt einige Zeit die Mischung in einem offenen Glase stehen, den auf das Filter gebrachten Niederschlag wascht man mit Wasser, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt worden, aus. Diess Verfahren giebt keine ganz genauen (namentlich für die Trennung des Cadmium nicht), jedenfalls aber zu den meisten technischen Zwecken ausreichende Resultate. Die Fälle, dass diese Metalle von Kupfer zu trennen sind, werden indess auch selten sein.

Bestimmung des Kupfers.

a) Hat man Schwefelwasserstoff angewendet, um das Kupfer von den Metallen der übrigen Gruppen zu trennen, befindet sich dasselbe also im Zustande des Sulfids, so wird der Niederschlag auf dem Filter gesammelt, mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen, das Filtrat und die Waschwasser entfernt, und der Niederschlag mit Salpetersäure wieder gelöst. Es scheidet sich hiebei Schwefel aus; ist die

ausgeschiedene Masse rein gelb, so wird mit Wasser stark verdünnt und filtrirt. Im Filtrat wird das Kupfer bestimmt nach *b* oder *c*.

b) Die Lösung des Kupferoxyds in einer Säure (Chlorwasserstoff, Schwefelsäure oder Salpetersäure), so wie diejenige in Ammoniak wird in einer Porzellanschale nach gehöriger Verdünnung mit einer Aetzkalilösung versetzt und einige Minuten lang gekocht. Nach dem Absetzen des schwarzen Niederschlags bringt man die Flüssigkeit auf ein Filter, zuletzt auch den Niederschlag, wascht mit heissem Wasser aus, trocknet Filter und Niederschlag, trennt erstres von letzterm, verbrennt es auf einem Platindeckel, bringt die Asche zu dem Niederschlag in einen Platintiegel, glüht, lässt unter einer Glocke neben Chlorcalcium trocknen, und wägt rasch ab. Die geglühte Masse enthält 79,84 % Kupfer.

c) Eine Methode, die brauchbar ist, auch wenn es sich um Bestimmung von Kupfer, das mit andern Metallen, namentlich denen der Eisengruppe, verbunden ist, oder um Gehaltsbestimmung von Kupfererzen handelt, die namentlich für die Kupferbestimmung in Messing, Argentan, Kupfervitriol, galvanischen Lösungen von Kupfer oder Hüttenprodukten sehr zu empfehlen ist, besteht im Nachfolgenden.

Man hat zuerst die wässrige Lösung mit etwas Salzsäure zu versetzen oder die feste Verbindung in Salzsäure unter möglichst geringem Zusatz von Salpetersäure zu lösen. Dieses bewirkt man in einem kleinen Porzellantiegel und wirft dann Stückchen von reinem Zink hinein. Es erfolgt Wasserstoffentwicklung; damit ein Hervorspritzen der Flüssigkeit verhindert werde, deckt man den Tiegel mit einem die convexe Seite nach unten kehrenden Uhrglase und prüft nach dem Aufhören der Gasentwicklung durch Herausnehmen eines Tropfen Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser, ob noch Kupfer gelöst ist. Ist diess der Fall, oder ist die Flüssigkeit nicht ganz farblos, so wird noch ein Stückchen Zink und etwas Chlorwasserstoff zugegeben, bis die Zerlegung vollständig und das Zink gelöst, die Wasserstoffentwicklung also ganz beendigt ist. Das Kupfer liegt am Boden des Tiegels. Man saugt mittels einer Pipette die darüber stehende Flüssigkeit ab, giesst heisses Wasser zu, hebt ab und fährt in dieser Weise so lange fort, als die Flüssigkeit noch Lacmuspapier röthet. Mit der Pipette oder etwas Fliesspapier entfernt man dann das Wasser soviel wie möglich, trocknet den Tiegel im Luftbad gut aus, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Vom Gewicht des Ganzen dasjenige des leeren Tiegels abziehend erhält man das des Kupfers.

Kommt das Kupfer oder dessen Lösung mit Metallen zusammen vor, die durch Zink gefällt werden, so müssen diese vorher auf anderm Wege abgeschieden werden.

§ 75. Scheidung des Wismuthoxyds.

Wie das Wismuth von Silber, Blei, Quecksilber, Kupfer zu scheiden sei, ist im Vorstehenden angegeben. Ueber seine Trennung vom Cadmium sehe man den folgenden §.

Bestimmung des Wismuth. Aus seinen Auflösungen kann das Wismuth vollständig durch kohlensaures Ammoniak (siehe im vorigen § Trennung des Kupfers), Stehenlassen in der Wärme und Filtriren getrennt werden. Den auf das Filter gebrachten Niederschlag hat man mit Wasser, dem etwas kohlensaures Ammoniak zugesetzt worden, auszuwaschen, zu trocknen, vom Filter zu trennen (diess für sich zu verbrennen und dem Niederschlag in einem Porzellantiegel die Asche zuzugeben) und zu erhitzen. Er wird gelb und soll nicht zum Schmelzen erhitzt werden. Sein Gehalt an Wismuth beträgt 89,87 %.

§ 76. Scheidung des Cadmium.

Es ist nur noch die Trennung dieses Metalls vom Wismuth zu betrachten. Hat man beide als Legirung, oder als Sulfide, oder als kohlensaure Oxyde (von der Scheidung des Kupfers her), so sind sie zuerst in Lösung zu bringen, was durch Salzsäure unter Zusatz von wenig Salpetersäure leicht zu bewerkstelligen ist. Der Lösung wird Cyankalium im Ueberschuss zugesetzt und erhitzt. Das Wismuth fällt nieder, das Cadmium geht als Kalium-Cadmiumcyanür in Lösung.

Bestimmung des Cadmium. Aus dieser Lösung kann es durch Ansäuerung mit Salzsäure, Kochen und Versetzen mit kohlensaurem Kali ausgefällt werden. Der Niederschlag gesammelt, getrocknet, vom Filter getrennt, im Porzellantiegel erhitzt (das Filter getrennt verbrannt) enthält 87,45 % Cadmium.

Im Niederschlag befindet sich das Wismuth. Er ist zu lösen in Salpetersäure und das Wismuth, wie im vorigen § angegeben, durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak zu bestimmen.

Hat man das Cadmium für sich in Lösung oder neben Basen, die durch kohlensaures Kali nicht gefällt werden, so geschieht seine Bestimmung ebenfalls in der angegebenen Weise. Ist es als Schwefelcadmium von Metallen anderer Gruppen getrennt worden, so ist der direkten Bestimmung als Sulfid die Wiederlösung in Salpetersäure, Abscheidung des Schwefels durch Filtration und Ausfällung durch kohlensaures Kali vorzuziehen.

XII. Kapitel.

Die Schwermetalle der Goldzinngruppe.

A. Erkennungsmittel des Zinn, Antimon, Arsen, Gold und Platin. Prüfung derselben und ihrer Verbindungen auf Verunreinigungen und Verfälschungen.

§ 77. **Zinn und seine Verbindungen.**

1. **Metallisches Zinn.** Das ostindische Zinn ist als chemisch rein anzusehen, in dem Zinn Englands und dem Sächsischen finden sich zuweilen Arsen, Antimon, Wismuth, Zink, Blei, Eisen, Kupfer.

Wird Kaufzinn mit Salpetersäure, die mit Wasser mässig verdünnt ist, übergossen und erwärmt, so gehen mit Ausnahme des Antimon die genannten Metalle in Lösung. Wismuth kann, wenn man vor dem Abgiessen der Flüssigkeit Wasser zugesetzt hat, auch zum Theil in dem ungelösten weissen Pulver bleiben.

Die salpetersaure Lösung lässt sich prüfen durch folgende Mittel.

Verdünnen mit Wasser: weisse Trübung — Wismuth.

Zusatz von verdünnter Schwefelsäure: weisse Trübung — Blei.

Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss: bläuliche Lösung — Kupfer.

Zusatz von Kaliumeisencyanürlösung: blaue Färbung oder Fällung bei nicht zu grossem Salpetersäuregehalt und in gewöhnlicher Temperatur — Eisen.

Versetzen der durch Abdampfung von freier Salpetersäure befreiten Lösung mit Schwefelwasserstoff, nachdem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt wurden, Abfiltriren, Zumischen von Aetzkalilösung, Erwärmen, Filtriren wenn ein Niederschlag erfolgte, und Einleiten von Schwefelwasserstoff in die alkalische Lösung: weisser Niederschlag — Zink.

Erhitzen eines Theils des Metalls im gepulverten Zustande mit einem Gemenge von kohlensaurem und salpetersaurem Natron über einer gutziehenden Lampe bis zum ruhigen Fliessen, Lösen in weingeisthaltigem Wasser und Filtriren. Untersuchung des abgedampften und von Weingeist befreiten Filtrates im *Marsh*'schen Apparat (siehe Kap. VI. Arsensäure): Absetzen von Metallflecken aus der abgekühlten Flamme — Arsen.

Bleibt etwas nach dem Schmelzen und Behandeln mit weingeisthaltigem Wasser ungelöst auf dem Filter, so wird diess in Salzsäure aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff versetzt; entsteht dadurch ein orangefarbener Niederschlag, so ist Antimon zugegen.

2. **Zinnoxyd** (Zinnsäure) kommt unter dem Namen Zinnasche als Polirmittel in den Handel und dient zu Emailglas und Glasuren.

Dasselbe enthält gewöhnlich diejenigen Verunreinigungen, die dem metallischen Zinn anhaften. Vielfach wird es mit Bleioxyd gemengt, das man erkennt und seiner Menge nach bestimmen kann durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure, bis sie nicht mehr löst, Sammeln, Trocknen und Wägen des Rückstandes, der so viel wiegen muss, als die zum Versuch genommene Menge. Die Lösung in Salpetersäure giebt bei Bleigehalt mit Schwefelsäure einen weissen Niederschlag, der vor dem Löthrohr mit Soda ein Bleikorn liefert. Kreidezusatz lieferte bei gleicher Behandlung mit Salpetersäure eine Lösung aus der durch kleesaures Ammoniak die Kalkerde ausgefällt werden kann. Andere Beimengungen, wie Gyps, Schwerspath, lassen sich finden durch Kochen mit Aetznatron, welches das Zinn löst und diese Körper zurücklässt.

3. **Schwefelsaures Zinnoxydul** und **schwefelsaures Zinnoxyd** sind selten im Handel, werden, wo sie von Färbern gebraucht werden, von diesen selbst bereitet. Die *Bancroft*'sche Beitze enthält immer neben schwefelsaurem Zinnoxydul Zinnchlorür.

4. **Zinnchlorür**, Zinnsalz, ist in Wasser, dem etwas Salzsäure oder Salmiak zugesetzt worden, vollkommen löslich. Dasselbe enthält zunächst die Verunreinigungen, die vom metallischen Zinn, und diejenigen, die von der Salzsäure herrühren. Unter erstern ist das Arsen das wenigst wichtige, da es grossentheils bei der Lösung des Zinn sich ausscheidet, zum Theil als Gas, zum Theil am Boden des Gefässes. Wichtiger sind Eisen, Kupfer, Blei, Zink. Man scheidet diese Körper ab durch Lösen des Zinnsalzes, Zusatz von Schwefelwasserstoffammoniak und freien Schwefelwasserstoff, in welcher Flüssigkeit das anfangs gefällte Schwefelzinn durch längeres Stehen in der Wärme und öfteres Schütteln sich löst, während die übrigen Schwefelmetalle ungelöst bleiben. Man kann filtriren, auswaschen und sie näher prüfen. Zu dem Zweck löst man den noch feuchten Niederschlag in Salpetersäure und setzt zu einem Theil der salpetersauren Lösung Aetzammoniak: blaue Färbung hierdurch hervorgebracht beweist Gegenwart von Kupfer. Eine andere Portion wird zur Verjagung der freien Salpetersäure abgedampft, in Wasser gelöst und Schwefelsäure zugesetzt: eine weisse Trübung beweist Gegenwart von Blei. Zu einer dritten Probe wird nach Verdampfen des grössten Theils der freien Salpetersäure Schwefelwasserstoff gesetzt, vom Niederschlag abfiltrirt und dem Filtrat Natronlösung beigemischt. Erfolgen dadurch rothbraune Flocken, so zeigt diess Eisen an, und wird nach Abfiltriren der klaren Flüssigkeit in dieser durch Schwefelwasserstoffwasser ein weisslicher Niederschlag erzeugt, so ist diess ein Beweis von Zink.

Zinkvitriol kommt nicht selten dem Zinnchlorür absichtlich beigemengt vor. Man kann das Zink bestimmen durch Lösen des Salzes unter Zusatz von Salzsäure, Fällen des Zinnes durch einen Strom von

Schwefelwasserstoff, Filtriren, Erhitzen, Versetzen des Filtrates mit Aetzkali im Ueberschuss, Erwärmen und Filtriren wenn ein Niederschlag erfolgte, Einleiten von Schwefelwasserstoff, der das Zink als Schwefelzink fällt. Diess kann gelöst und aus der Lösung das Zink nach der Methode Kap. X. B. Zinkbestimmung gefällt werden. Kommt es nicht auf Nachweisung der fremden Substanzen an, so ermittelt man am besten den Werth des Zinnchlorür durch Bestimmung des Zinngehalts; siehe in diesem Kapitel unten B.

5. **Zinnchlorid** kommt gewöhnlich in flüssiger Form im Handel vor; ein Versuch mit dem Aräometer oder irgend einem Apparat zur Bestimmung des spezifischen Gewichts giebt Aufschluss, ob die Flüssigkeit die verlangte Konzentration habe. Die Prüfung auf die das Zinn häufig begleitenden Metalle geschieht, wie oben beim Zinnchlorür angegeben worden. Für diese, wie für absichtliche Beimengungen ist eine Zinnbestimmung (siehe unten in diesem Kap. B.) der am direktesten zum Ziele führende Weg. Ob Salpetersäure in dem Zinnchlorid enthalten sei, findet man, indem man einige kleine Krystalle reinen Eisenvitriols in einem Gläschen mit der Lösung übergiesst; färbt sich die Flüssigkeit in der Nähe des Eisenvitriols roth, so zeigt diess Salpetersäure an. Ob Zinnchlorür zugegen sei, ist eine weniger wichtige Frage, über die aber durch Zusatz von Quecksilberchloridlösung (Sublimat) entschieden werden kann, da diese zu Chlorür wird und als weisses Pulver, oder zu metallischem Quecksilber wird und als graues Pulver niederfällt. Die Titriranalyse auf den Zinngehalt kann übrigens auch hierüber Aufschluss geben (siehe unten B.).

6. **Zinnchloridchlorammonium**, Pinksalz, wird ganz ebenso geprüft wie die vorhergehenden Verbindungen von Chlor und Zinn. Nicht unwichtig ist dabei die Zinnbestimmung durch Darstellen der Zinnsäure, oder durch Titriranalyse (siehe unten B.), da der Gehalt an Salmiak in dem Salz wechselnd ist.

7. **Zinnsaures Natron**, Zinnoxydnatron, Präparirsalz, soll in Wasser vollständig löslich sein; das frisch bereitete löst sich leichter als das alte. Wird etwas verdünnte Salpetersäure zu der Lösung gesetzt, so muss ohne Aufbrausen alsbald ein Niederschlag erfolgen. Das Brausen deutete kohlensaures Natron, das Nichtsoforteintreffen des Niederschlags bei Säurezusatz Aetznatron an. Je mehr Säure zugesetzt werden kann, ehe der Niederschlag erfolgt, um so ärmer an Zinnsäure ist die Verbindung. Durch Uebersättigen mit Salpetersäure, Kochen und Sammeln des Niederschlags, Auswaschen und Abwägen desselben wird die Menge der Zinnsäure bestimmt. Der Zinngehalt kann auch durch Titriranalyse bestimmt werden.

Es können andere Beimengungen auf ähnliche Weise wie im Zinnchlorür und Chlorid aufgesucht werden. Wolframsaures Natron wird

darin nachgewiesen durch Sättigen mit Salzsäure und Einstellen eines Zinkstabes in die Lösung, wodurch dieselbe blau wird. (Man stellt diess Salz in England, wo mit den Zinnerzen Wolfram bricht, dar, und hat versucht, es in die Zeugdruckfabriken einzuführen.)

Auch arsensaures Natron soll häufig, namentlich in englischem Zinnsalz vorkommen, das (siehe Kap. VI.) leicht mittelst des *Marsh*'schen Apparates entdeckt wird. Man schmilzt, wenn man das letztere abscheiden will, das Präparirsalz mit kohlensaurem Natron und Schwefel zusammen, löst die geschmolzene Masse in Wasser und filtrirt von dem ungelösten Rückstand ab; diesen wascht man aus, trocknet ihn, bringt ihn in einen bedeckten Porzellantiegel und erhitzt, wobei das Schwefelarsen sich verflüchtigt. Das zurückbleibende Schwefelzinn wird durch Rösten an der Luft in Zinnoxyd umgewandelt und als solches abgewogen (siehe unten B. Bestimmung des Zinn).

8. Das zum Bronziren gebrauchte Musivgold, Doppelschwefelzinn, ist durch sein Aussehen so sehr charakterisirt, dass schwerlich Verfälschungen desselben vorkommen.

Erkennungsmittel der Zinnverbindungen. Durch die Unlöslichkeit des Zinnoxyds, das sich beim Erhitzen der meisten Zinnverbindungen mit Salpetersäure erzeugt, durch die Fällbarkeit der Zinnoxydul- und Zinnsäuresalze mit Schwefelwasserstoff (erstere braun, letztere gelb) aus saurer Lösung und Wiederlöslichkeit des Niederschlags in Schwefelammonium; dadurch endlich, dass die Verbindungen des Zinns, mit Soda auf Kohle geschmolzen, ohne Beschlag kleine dehnbare Metallkörnchen liefern, sind dieselben hinlänglich charakterisirt.

§ 78. **Antimon.**

1. **Das gediegene Antimon** enthält zuweilen Schwefel, nachweisbar wie im Blei und Zink durch Behandeln mit Salpetersäure, Filtriren der Lösung und Zusatz von salpetersaurer Barytlösung, wodurch schwefelsaurer Baryt sich ausscheidet; ferner Kupfer, Blei, Eisen. Wird das Metall mit mässig verdünnter Salpetersäure oxydirt, so gehen diese Metalle in Lösung, diese zeigt:

1) durch Zusatz von Schwefelsäure weisse Fällung — Blei; (Ist Schwefel und Blei zusammen in dem Antimon vorhanden, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der dem oxydirten Antimon beigemengt ist.)

2) durch Zusatz von überschüssigem Ammoniak blaue Färbung — Kupfer;

3) durch Zusatz von Kaliumeisencyanür blaue Färbung und Fällung — Eisen.

Es ist aber seine hauptsächlichste Verunreinigung Arsen. Diess lässt sich durch einen Löthrohrversuch nachweisen. Man erhitzt ein

Stückchen des Metalls vor dem Löthrohr auf Kohle; wenn der Rauch knoblauchähnlich riecht, so beweist diess Arsengehalt. Diese Probe ist für die Zwecke der Technik ausreichend, zum Arzneigebrauch ist eine genauere anzuwenden, man sehe darüber Kap. VI. Arsensäure, *Marsh's* Apparat, und die Unterscheidung des Arsen vom Antimon Kap. III.

2. **Das natürliche Schwefelantimon**, Grauspiessglanz, Schwefelspiessglanz. Das Erz, woraus sowohl das Antimonmetall als andere Antimonpräparate gewonnen werden, kommt, aus der Gangart ausgeschmolzen, im Handel in ganzen Stücken und als Pulver vor.

Es hat bleigraue Farbe, krystallinisches strahliges Ansehen, zu feinem Pulver zerrieben ist es rothbraun (Unterschied von Braunstein, womit es verwechselt werden kann), es ist leicht schmelzbar (Braunstein nicht). Es löst sich in starker kochender Salzsäure vollkommen auf; die Lösung darf sich beim Erkalten nicht trüben (Blei). Wird es mit dem mehrfachen seines Gewichts Salpeter zusammengerieben und in einen glühenden Tiegel allmälig eingetragen und geschmolzen, so muss es eine weisse (nicht gelbe, bleioxyd- oder eisenoxydhaltige) Masse bilden. Häufig verunreinigt ist es mit Arsen; man entdeckt diess durch Zusammenreiben mit Soda und Schmelzen vor dem Löthrohr auf Kohle, wodurch sich ein starker Knoblauchgeruch entwickelt. Man sehe übrigens Kap. III.

3. **Antimonsuperchlorür**, Spiessglanzbutter, Spiessglanzöl, hat einige technische Anwendungen in saurer Auflösung; es soll eine tropfbare wasserhelle (nicht selten gelblich) ölartig fliessende Substanz sein, die mit Wasser versetzt reichlich ein weisses Pulver (Algarothpulver) absetzt. Ihr spezifisches Gewicht wechselt von 1,2 — 1,5.

4. **Antimonsaures Bleioxyd**, Neapelgelb, gelbes schweres Pulver von wechselnder Zusammensetzung; mit Kohle und Soda geschmolzen ein Metallkorn gebend. Die Lösung desselben in Salzsäure giebt mit Schwefelsäure einen Niederschlag. Oft enthält es Zink, welches durch Lösen der Masse in Salzsäure, Einleiten von Schwefelwasserstoff, Abfiltriren von dem Niederschlag und Kochen des Filtrats und Zusatz von kohlensaurem Natron oder Versetzen mit überschüssigem Aetzkali und Einleiten von Schwefelwasserstoff nachgewiesen werden kann. In beiden Fällen bildet sich ein weisser Niederschlag.

Erkennungsmittel des Antimon. Die Antimonverbindungen liefern mit Soda auf Kohle geschmolzen spröde Körner, die in der äussern Flamme mit Verbreitung eines starken weissen (bei Arsengehalt knoblauchartig riechenden) Rauches verbrennen. Die Lösungen der Oxyde und Salze geben mit Schwefelwasserstoff orangefarbene, in Schwefelwasserstoffammoniak lösliche Niederschläge.

§ 79. **Arsenverbindungen.**

Bei den Säuren Kap. VI. ist der arsenigen Säure und der Arsensäure schon Erwähnung geschehen, ebenso bei den Kupferverbindungen des arsenigsauren Kupferoxyd. Andere technisch gebrauchte Verbindungen sind noch:

1. **Arseniksaures Kali** (doppelt arsensaures Kali), sehr giftig, löst sich leicht in Wasser. Einen Gehalt von Salpeter findet man durch Zusatz eines Tropfens Indigolösung und einiger Tropfen Schwefelsäure zur Lösung des Salzes und Erwärmen, wodurch das Blau entfärbt wird, wenn Salpeter vorhanden war. Das Salz verliert beim Erhitzen bis zur Rothgluth ungefähr 10 Prozent Wasser. Mit einer Säure — Salzsäure oder Salpetersäure — versetzt darf sich kein Niederschlag darin bilden.

2. **Das arsenigsaure Kali** wird meist von den Konsumenten selbst dargestellt, ist ein leicht zerfliessliches Salz, das wenig im Handel vorkommt.

3. **Operment**, Auripigment, dreifach Schwefelarsenik, gelber Schwefelarsenik. Es kommen zweierlei Verbindungen im Handel vor, wovon die eine nur Schwefelarsenik ist, die andere ein blasser gelbes Gemenge von Schwefelarsenik mit arseniger Säure. Das letzte heisst im Handel Königsgelb. Man prüft, ob man mit dem erstern oder zweiten dieser Produkte zu thun hat, mittelst Wasser, dem einige Tropfen Salzsäure zugesetzt sind, und Erwärmen; das reine Operment löst sich darin nur wenig, das Königsgelb aber reichlich auf. Die Lösung giebt mit Schwefelwasserstoff einen starken Niederschlag. Andere Beimengungen können meist nachgewiesen werden durch Behandeln einer Probe des gelben Körpers mit Aetznatronlösung, worin sich das Schwefelarsen sowie die arsenige Säure lösen, während Sand, Thon, Kreide u. s. w. ungelöst bleiben. Es werden indessen nicht leicht Verfälschungen dieses, von neuern feurigern gelben Farben mehr und mehr verdrängten gefährlichen Körpers vorkommen.

4. **Realgar,** Zweifachschwefelarsenik, rothes Schwefelarsenik, Rauschroth, lässt, seiner charakteristischen Farbe und physikalischen Eigenschaften wegen, nicht viele Verfälschungen zu. In einer langen, unten zugeschmolzenen Glasröhre vorsichtig erhitzt soll es sich vollständig verflüchtigen.

Erkennungsmittel des Arsen. Alle Arsenverbindungen sind flüchtig und geben mit Kohle und Soda auf der Kohle erhitzt einen knoblauchähnlichen Geruch (giftig). Die sauer gemachten Lösungen der arsenigen Säure und Arseniksäure werden mit Schwefelwasserstoffgas (letztere langsam) gelb gefällt; der Niederschlag ist in Schwefelammonium leicht löslich und zeigt sich beim Erhitzen flüchtig.

§ 80. Gold und seine Verbindungen.

1. **Metallisches Gold.** Es ist hier besonders auf Silber und Kupfer zu achten; ersteres findet sich als weisses Chlorsilber ungelöst, wenn Gold und Königswasser zusammengebracht werden, letzteres durch Fällen des Goldes aus seiner Lösung mit Eisenvitriol, und Vermischen des Filtrates mit überschüssigem Ammoniak, wodurch eine blaue Lösung erhalten wird.

Goldsilberlegirungen enthalten zuweilen Platin, man setzt diess absichtlich anstatt Gold zu. Beträgt der Platingehalt 1 Proz. oder mehr, so wird von Salpetersäure etwas Platin aufgenommen. Die Lösung erscheint in diesem Falle nicht farblos, sondern gelblich, und wenn daraus das Silber durch Chlorwasserstoffsäure ausgeschieden worden, so ist das Platin noch in Lösung und kann in der konzentrirten Lösung durch Chlorammonium und Weingeist (siehe Kap. III.) nachgewiesen werden.

Auch in californischem Golde findet sich nicht selten Platin, das nach dem Ausfällen des Goldes aus der Auflösung durch Eisenvitriol, in der Flüssigkeit durch Eindampfen und Versetzen mit Chlorammonium und Weingeist (siehe Kap. III.) sich erkennen lässt.

2. **Chlorgold, Goldchlorid.** Das krystallisirte Salz hat hellgelbe Farbe, zerfliesst an feuchter Luft, ist in Wasser leicht löslich, auch in Aether und Weingeist; die Lösung färbt die Haut roth. Durch Eisenvitriollösung wird das Gold daraus gefällt, ein Mittel, das auf abgewogene Mengen angewendet auch zur Bestimmung des Goldgehaltes dient. (Durch Erhitzen für sich, wobei unter Chlor- und Wasserentwicklung das Gold zurückbleibt, und Behandeln mit Wasser erfährt man, ob ein fixes alkalisches Chlormetall bei dem Salze sich befindet, ob es z. B. Goldchloridchlornatrium ist.)

3. **Goldpurpur** (Zinnsaures Goldoxydul). Um zu prüfen, 1) ob im Goldpurpur nicht andere Bestandtheile, als die zu seiner Zusammensetzung gehörenden, und 2) in welchem Verhältniss er diese enthalte, ist eine abgewogene Menge des Salzes mit der 3fachen Menge kohlensauren Natrons zu glühen und die erkaltete Masse mit Wasser zu lösen. Das Ungelöste mit etwas Salzsäure ausgewaschen ist Gold. Das Zinn ist in der Lösung als zinnsaures Natron, aus welcher es durch Versetzen mit Salzsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff abgeschieden werden kann. Wie das Zinn in diesem Niederschlag bestimmt werden kann, siehe B. am Schlusse des Kapitels.

Der Gehalt der bis jetzt untersuchten Goldpurpure an Wasser oder Chlor (der durch Erhitzen sich als Gewichtsverlust ergiebt) beträgt höchstens 8 %, so dass Zinnsäure und metallisches Gold zusammen wenigstens 92 % betrugen. Dagegen wurde der Goldgehalt sehr schwankend, und zwar zwischen 24 und 79,5 % gefunden.

4. Die gebräuchlichsten zur Vergoldung dienenden Flüssigkeiten sind: Lösungen von Chlorgold *a*) in doppeltkohlensaurem Kali, *b*) in phosphorsaurem Natron, *c*) in unterschwefligsaurem Natron, *d*) in Cyankalium, *e*) Blutlaugensalz.

Der Goldgehalt einer solchen Lösung kann hinreichend genau erfahren werden durch Abdampfen einer abgewogenen (oder gemessenen) Menge der Flüssigkeit bis zur Trockne, Wägen des Rückstandes, Mengen mit gleichviel Salmiakpulver, Erhitzen in einem Porzellantiegel, bis alles Ammoniaksalz verjagt ist, Lösen des Rückstandes in heissem Wasser und etwas Salzsäure, und Sammeln des Ungelösten auf einem Filter. Diese Masse ist entweder nur Gold, im schwammigen Zustande locker zusammenhängend, und kann nach vollständigem Auswaschen der Salztheile durch Trocknen und Wägen unmittelbar bestimmt werden, oder es ist dabei noch Eisenoxyd (von Blutlaugensalz herrührend), in welchem Fall der Filterinhalt in eine Schale gebracht, das Gold mit Königswasser gelöst, die Lösung mit Eisenvitriollösung versetzt und der Niederschlag auf einem Filter gesammelt, getrocknet und nach dem Verbrennen des Filters gewogen wird.

Das Lösungsmittel *a* giebt sich durch Aufbrausen beim Versetzen der Lösung mit einer Säure zu erkennen. Das *b* wird erkannt, wenn der wiedergelöste Theil der erhitzten Masse, wie oben angegeben, mit Salzsäure, sodann mit Bittersalzlösung und etwas Ammoniak versetzt einen weissen Niederschlag giebt; *c* giebt, mit einer Säure versetzt, den Geruch nach schwefliger Säure; *d* und *e* entwickeln beim Erwärmen mit einer Säure den Geruch der Blausäure; *e* zeigt nach dem Erhitzen in obiger Weise Eisenoxyd im Rückstand.

Erkennungsmittel des Goldes. Die Goldverbindungen liefern, mit Soda oder Borax auf der Kohle vor dem Löthrohr geschmolzen, gelbe, glänzende, dehnbare metallische Körper, oder kleine Flimmer. In den meisten Lösungen bringt Zinnchlorürlösung, die etwas zinnchloridhaltig ist, einen rothbraunen Niederschlag, Eisenvitriol eine Fällung metallischen Goldes hervor.

Einige empirische Mittel zur Unterscheidung ächten Goldes von goldähnlichen Metalllegirungen.

§ 81. Wo die Anwendung der gewöhnlichen Mittel (Salpetersalzsäure) Schwierigkeit hat, empfiehlt *Altmütter*, namentlich zur Prüfung von Folien, Goldpapieren, Holzvergoldungen u. s. w., den gleichzeitigen Gebrauch von metallischem Quecksilber und von salpetersaurem Quecksilberoxydul. Wird ein Tröpfchen metallisches Quecksilber mittelst des Fingers (am besten mit Handschuh) auf die fragliche Fläche eingerieben, so erzeugt es sogleich einen weissen silberähn-

lichen Fleck, wenn das Metall ächtes Gold ist, bei unächtem erfolgt keine Veränderung der Farbe. Bringt man dagegen einen Tropfen der salpetersauren Quecksilberlösung auf die Metallfläche, so bleibt ächtes Gold unverändert, wogegen das unächte (kupfer- und zinkhaltige Legirung) in wenig Augenblicken an der benetzten Stelle einen weissen Fleck zeigt. Die geringste Goldschichte auf irgend einem Metallgegenstand zeigt die Einwirkung des metallischen Quecksilbers, während die Anwesenheit des Goldes mittelst Salpetersäure oft gar nicht erkannt werden kann, da sie trotz der Golddecke das darunter liegende Kupfer löst.

Firnisse werden vor dem Versuch zuerst mit etwas Weingeist weggewaschen.

Eine andere in vielen Fällen gewiss eben so gut ausreichende Anweisung giebt *Rössler*. Man wähle nach ihm einen etwas harten Probirstein, streiche den fraglichen Gegenstand daran ab, und benetze den Strich mit Salpetersäure. Verschwindet er, so ist kein Gold da, bleibt er ganz oder theilweise in feinem Flimmern, so ist man der Anwesenheit von Gold sicher. Zur annähernden Bestimmung des Gehaltes der Legirung kann man sich Probestifte von bekannten Abstufungen des Gehaltes, wie sie den Goldarbeitern wohl bekannt sind, immer bereit halten, und mit diesen ebenfalls Striche auf dem Stein hervorbringen, und durch Aetzen mit Salpetersäure und Vergleichen der von den dicht neben einander liegenden Strichen zurückbleibenden Goldschichte auf den Gehalt schliessen. Man soll eine Genauigkeit bis auf 2 oder 3 Karat durch dieses ziemlich bekannte Verfahren erreichen können.

Unterscheidung der Feuervergoldung und der galvanischen. Nach *Barral* wird der zu untersuchende Gegenstand mit etwas nicht zu konzentrirter Salpetersäure behandelt; diese löst das unterliegende Metall auf und das Gold trennt sich, falls die Einwirkung der Säure nicht zu heftig war, in dünnen kleinen Blättchen los. Diese Blättchen sind auf der obern und untern Seite ganz gleich goldfarbig, wenn der Metallgegenstand galvanisch, oder überhaupt auf nassem Wege mit Gold überzogen worden. Dagegen zeigen sich die Blättchen auf der untern, dem Metall zugewendet gewesenen Seite dunkler, bräunlich matt, wenn die Vergoldung im Feuer geschah. Die erstern galvanisch niedergeschlagenen Blättchen erscheinen, wenn man sie gegen das Licht hält, dicht, während die von Feuervergoldung herrührenden fein durchlöchert aussehen.

§ 82. Platinverbindungen.

Chlorplatin, Platinchlorid. Gewöhnlich in Auflösung als tiefgelbbraune Flüssigkeit vorkommend, beim Abdampfen eine rothbraune Masse hinterlassend, die in Alkohol, Aether und Wasser löslich ist, mit Kali-

und Ammoniaksalzen aber gelbe, in Wasser schwer, in Weingeist nicht lösliche Salze bildet. Wird die Lösung des Salzes in Weingeist mit Salmiaklösung versetzt, filtrirt und mit Weingeist ausgewaschen, so darf das Filtrat nach dem Abdampfen und Verflüchtigen des überschüssig zugesetzten Salmiak durch Glühen nichts anderes salzartiges zurücklassen.

Erkennungsmittel des Platin. Die Lösung des Platin in Königswasser ist durch ihre Fällbarkeit durch Chlorkalium oder Salmiaklösung, die beide gelbe, in Alkohol fast unlösliche Ausscheidungen bewirken, gut charakterisirt. Der gelbe Niederschlag wird geglüht grau und enthält schwammiges Platin.

B. Bestimmung und Trennung der Oxyde der Goldzinngruppe von einander und von anderen Basen.

§ 83. Kap. XII. § 70 ist angegeben, dass die Oxyde dieser Gruppe aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, die erzeugten Niederschläge aber durch Schwefelammonium wieder gelöst werden. Hatte die qualitative Analyse neben den Oxyden dieser Gruppe Kupferanwesenheit ergeben, so wird Schwefelkalium dem Schwefelammonium vorgezogen, ist aber zugleich Quecksilber vorhanden, so ist Schwefelkalium zu vermeiden. Enthält das Gemisch der Schwefelmetalle Zinnsulfür, so muss zur Entfernung dieses Körpers dem Schwefelammonium etwas Schwefel zugesetzt werden. Findet sich Arsen und zugleich Kupfer in dem Schwefelmetallgemisch, so reicht Schwefelammonium zu deren vollkommner Trennung nicht hin; es muss in diesem Fall das Arsen durch Umwandlung in arsensaures Natron entfernt werden (siehe unten Arsen § 88).

Mehrere Metalle dieser Gruppe verhalten sich gegen einige andere Körper auf eine ihnen allein so eigenthümliche Weise, dass man sie von andern Metallen oder ihren Lösungen, seien es solche dieser oder andrer Gruppen, scheiden kann, ohne zuerst zu dem allgemeinen Scheidungsmittel: Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium greifen zu müssen.

§ 84. Scheidung und Bestimmung des Platin. Das Platin in Legirungen mit andern Metallen ist oft ein Grund, dass sich letztere in Säuren nicht lösen lassen, in welchen sie an und für sich löslich sind; z. B. Silber und Platin lassen sich nicht durch Salpetersäure trennen. In diesem und ähnlichen Fällen greift man zu Schwefelsäure und erhitzt in einer Platinschale, oder man schmilzt die Legirung mit doppeltschwe-

felsaurem Kali zusammen, — in beiden Fällen bleibt das Platin ungelöst, — oder man bedient sich des Königswassers, worin sich die meisten Metalle (Silber giebt natürliches Chlorsilber) lösen lassen.

Hat man eine platinhaltige Lösung, so ist das sicherste und beinahe auf alle Fälle anwendbare Scheidungsmittel des Platin die Schwerlöslichkeit des Chlorplatin-Kaliums oder Ammoniums in Alkohol.

Die Lösung wird etwas konzentrirt, die freie Säure mit etwas Aetzkali gesättigt und dann Chlorammoniumlösung hinzugefügt, und zwar soviel, dass man sicher ist dass es zur vollständigen Fällung des Platin ausreiche, und zuletzt Alkohol zugesetzt. Nach etwa 12stündigem Stehen wird auf ein Filter gebracht und mit starkem Weingeist gut ausgewaschen. Das Filter sammt Inhalt wird getrocknet, dann in einen Porzellantiegel gebracht, auf dessen Boden einige kleine Krystalle von Kleesäure liegen, zuerst langsam und bedeckt, zuletzt stärker und bei geöffnetem Deckel geglüht. Der Rückstand ist metallisches Platin.

§ 85. Scheidung und Bestimmung des Goldes. Das Gold lässt sich von der grössten Zahl andrer Metalle trennen vermöge der leichten Reduzirbarkeit seiner Salze, indem der mit Chlorwasserstoff sauer gemachten, dagegen von Salpetersäure befreiten Lösung desselben Oxalsäure- oder Eisenvitriollösung zugesetzt wird. In beiden Fällen wird die Mischung einige Zeit lang an einem warmen Orte stehen gelassen, bis das Gold vollständig reduzirt und abgeschieden ist, man filtrirt, wascht aus, trocknet und wägt nach dem Glühen und Verbrennen des Filters. Es ist bei dieser Scheidungsmethode zu beachten, dass bei Gegenwart von Blei oder Silber oder Platin es zweckmässig ist, diese Metalle zuerst abzuscheiden: Blei mit Schwefelsäure (S. 201), Silber mit Chlorwasserstoff oder Chlornatrium (S. 192), (oder das bei der Lösung schon gebildete Chlorsilber abzufiltriren) und Platin, falls man Oxalsäure als Reduktionsmittel des Goldes angewendet, durch Chlorammonium (siehe vorangehenden §). Auch darf beachtet werden, dass Oxalsäure vor Eisenvitriol den Vorzug verdient, wenn man noch andere Metalle aus der Lösung zu fällen hat, deren Scheidung von der grossen Menge zugesetzten Eisens erschwert wird.

Die Trennung des Goldes vom Silber verdient, da sie sehr häufig vorkommt, eine besondere Besprechung. Man bedient sich in diesem Falle, nur wenn es durch Gegenwart anderer Metalle nothwendig wird, des allgemeinen Scheidungsmittels der beiden Gruppen in welche diese Metalle gehören, sonst immer einer direkteren.

Zuerst muss die Lösung auf zweckmässige Art bewerkstelligt werden.

1) Eine Silbergoldlegirung von weniger als 15% Silbergehalt kann in Königswasser und so gelöst werden, dass nur Chlor-

silber ohne alles Gold zurück bleibt. Silberreichere Legirungen liefern so viel Chlorsilber, dass diess das Gold einhüllt und vor Lösung schützt. Hat man also Kunde von der ungefähren Zusammensetzung, so benutzt man diese zur Wahl des Lösungsmittels; wenn dieselbe aber ganz unbekannt ist, so muss ein vorläufiger Versuch im Kleinen angestellt werden, um die Vorfrage zu entscheiden.

2) Eine Silbergoldlegirung von wenigstens 75% Silbergehalt kann ausgeplattet und in reiner Salpetersäure gelöst werden, es bleibt das Gold als Pulver, zuweilen als kleine Theilchen eines zarten Netzes ungelöst zurück. Man unterstützt die Auflösung durch Erwärmung; ist sie vollständig erfolgt, so wird verdünnt und filtrirt, das Gold abgewogen. Will man sich überzeugen, dass dasselbe kein Silber mehr enthält, so löst man es in Königswasser, wobei kein Chlorsilber sich bilden darf. Wäre diess der Fall, so hat man zu oxydiren und dieses Chlorsilber dem vorher durch Salpetersäure abgeschiedenen Silber zuzurechnen.

3) Goldsilberlegirungen die zwischen 15 und 75% Silber enthalten eignen sich weder für die eine noch für die andere Lösungsmethode. Man könnte sie in einer Platinschale mit englischer Schwefelsäure lösen, was jedoch, der lästigen Dämpfe und der Gefahr wegen dass man durch Spritzen der kochenden Masse etwas verliere, gerne umgangen wird. Man bedient sich leichter folgenden Verfahrens. Die Legirung wird mit der dreifachen Menge weichen reinen Bleis in einem kleinen Porzellantiegel zusammengeschmolzen. Die geschmolzene Masse lässt sich durch reine Salpetersäure mit Zurücklassung reinen Goldes lösen. Die Wägung und Prüfung derselben auf beigemengtes Silber geschieht wie im vorigen Falle. Die Scheidung des Silbers und Bleis kann vorgenommen werden, indem man in die verdünnte Lösung sehr verdünnte Salzsäure eintröpfelt, von welcher vorher geprüft worden, dass sie Blei nicht mehr fällt. Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden. Das Chlorsilber wird ausgewaschen und kann in einem Porzellantiegel (vom Filter getrennt) geschmolzen und gewogen werden. Es enthält 75,28 % Silber.

4) Die Scheidung durch die Quart hat einige Aehnlichkeit mit der letztgenannten Methode, sie ist unter Technikern noch viel gebräuchlich; ihre Ergebnisse sind jedoch keineswegs genau. Es wird mit der Legirung, deren Zusammensetzung vorläufig annähernd festgestellt ist, soviel reines Silber zusammen geschmolzen, dass dessen Menge wenigstens 3fach grösser als die des Goldes ist. Um die Schmelzung bei geringer Hitze ausführen zu können wird zugleich Blei zugesetzt, und in der Kapelle erhitzt, auf der nach vollendeter Schmelzung das Blei abgetrieben wird. Mit dem Abtreiben ist immer ein kleiner Goldverlust verbunden. Das geschmolzene Korn wird zu einem dünnen Blech

ausgewalzt, zu einer Rolle aufgewickelt und in reiner Salpetersäure gelöst; das Gold bleibt als ein zartes Netz zurück.

Es ist gewöhnlich noch silberhaltig.

Goldlegirungen mit Silber und Kupfer können nach den vorgenannten Methoden ebenso wie die Goldsilberlegirungen untersucht werden. Das Kupfer bleibt nach der ersten neben dem Gold, nach der zweiten und dritten neben Silber in Lösung, und diese Metalle lassen sich, wie früher beschrieben worden, davon trennen, das Kupfer selbst aber kann nach der S. 203 angegebenen Weise bestimmt werden. Bei der Scheidung durch die Quart geht das Kupfer mit Blei in den Boden der Kapelle (siehe Bestimmung des Silbers durch Kupellation § 71).

§ 86. Scheidung und Bestimmung des Zinns. Auch das Zinn kann von ziemlich vielen Metallen der andern Gruppen geschieden werden, ohne dass man zu dem allgemeinen Scheidungsmittel der Gruppe greife.

Das Zinn und die Zinnlegirungen lassen nach feiner Vertheilung, Feilen, Dünnausplatten u. s. w. und Behandeln mit reiner (salzsäurefreier) Salpetersäure von 1,3 spez. Gewicht weisses, unlösliches Zinnoxyd (Zinnsäure SnO_2) zurück, während die übrigen Metalle sämmtlich, welche von Salpetersäure angegriffen werden, mit Ausnahme des Antimon auch lösliche Verbindungen mit derselben geben. Ist neben Zinn, was nicht selten in Legirungen vorkommt, Wismuth enthalten, so ist vor dem Filtriren nicht mit reinem, sondern mit schwach durch Salpetersäure sauergemachtem Wasser zu verdünnen, da sonst basisch salpetersaures Wismuth niederfällt. Das Zinnoxyd wird auf einem Filter gesammelt, nach dem Auswaschen getrocknet, vom Filter getrennt und in einen kleinen Porzellantiegel gebracht, das Filter für sich auf einem Deckel verbrannt und nachdem die Asche in den Tiegel zum Zinnoxyd gebracht worden, beide zusammen erhitzt und gewogen. Der Filterinhalt hat einen Zinngehalt von 78,62 %.

Das Zinn, im metallischen Zustand der Analyse dargeboten, lässt sich nur von Antimon nicht auf die angegebene Weise trennen. Bei Antimon ist die Trennung der beiden von einander und von Arsen angegeben. Mit Platin und Gold vorkommend lässt es sich ebenfalls nicht auf diese Weise trennen, in diesem Falle wird die Legirung in Königswasser gelöst, das Gold und Platin auf die angegebene Weise abgeschieden, und das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Aus Lösungen von Zinnsalzen, sowohl Oxydul- als Oxydsalzen, kann vollständig, wenn sie vorher angesäuert wurden, durch Schwefelwasserstoff das Zinn als Schwefelzinn ausgefällt werden. Ist kein anderes Metall als Zinn, oder neben ihm nur Metalle der Eisengruppe, oder alkalische Erden (siehe S. 215), oder Alkalien in Lösung, oder

endlich sind die andern Metalle vorher abgeschieden worden, so kann das Zinn auf diese Weise aus der Lösung gefällt werden. Auch aus Lösungen des Zinnoxyd in Alkalien (zinnsaurem Kali oder Natron) wird das Zinn als Schwefelzinn, nachdem sie vorher mit Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt wurden, durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. Man leitet in die Lösung einen Strom von Schwefelwasserstoffgas, bis dieselbe deutlich danach riecht und keine Vermehrung des Niederschlags mehr erfolgt, bedeckt lose das Gefäss und lässt es stehen, bis der Schwefelwasserstoffgeruch verschwunden ist, bringt den abgesetzten Niederschlag dann auf ein Filter, wascht aus, lässt nur unvollkommen trocknen und bringt das feuchte Filter sammt Inhalt in einen Porzellantiegel, erwärmt diesen sehr gelinde, unbedeckt, bis sich der Schwefel entzündet, vermeidet, ehe der Schwefel gänzlich entwichen ist, zu starke Erhitzung und giebt diese erst zuletzt und immer bei Zutritt der Luft zu dem Tiegelinhalt. Die erhitzte — geröstete — Masse ist Zinnoxyd, mit 78,62 % Zinngehalt.

Um Zinnoxydul neben Zinnoxyd in einer Lösung zu bestimmen, kann man auf die Weise verfahren, dass man die fragliche Lösung in eine Flasche, die ganz damit gefüllt und gut verschlossen ist, bringt, und in dieselbe ein abgewogenes Stück metallischen Zinns einstellt und einige Zeit stehen lässt. Man habe Zinnchlorür und Zinnchlorid, letztes nimmt Zinn auf, ebenfalls Chlorür bildend. Das Zinnstück wird herausgenommen, gut abgewaschen, getrocknet und wieder gewogen; der Gewichtsverlust entspricht dem von dem Chlorid aufgelösten Zinn (ein Aequivalent Zinnchlorid $SnCl_2$ nimmt ein Aequivalent Zinn auf, um Chlorür $SnCl$ zu bilden). Der Gewichtsverlust des Zinnstückes drückt also direkt die Menge des Zinn aus, die sich als Chlorid in der Lösung befindet. War in einer andern Menge der Flüssigkeit der Gesammtzinngehalt bestimmt worden, so lässt sich durch Reduktion auf gleiche Mengen und Abzug des erstgefundenen Zinns auch der Gehalt an Chlorür bestimmen. Diese Methode ist zu wissenschaftlichen Zwecken wohl nicht genau genug, ihrer Einfachheit wegen aber zu technischem Behufe ganz empfehlenswerth.

§ 87. Scheidung und Bestimmung des Antimons. Das metallische Antimon verhält sich gegen Salpetersäure wie das Zinn. Will man dasselbe auf diesem Wege von Metallen, mit welchen es legirt ist, scheiden, so darf die Legirung entweder nicht zugleich Zinn enthalten, oder der in Salpetersäure gebliebene Rückstand darf wenigstens nicht als Antimonoxyd betrachtet, und das Oxyd des Zinns muss von demselben geschieden werden. Die Scheidung des Antimon durch Salpetersäure ist weniger genau, als die des Zinns; zu technischen Zwecken lässt sich jedoch diese Scheidungsmethode mit Recht als fördernd und

hinlänglich sicher empfehlen. Der im Porzellantiegel erhitzte Rückstand ist antimonige Säure mit 80,13 % metallischem Antimon.

Befindet sich das Antimon in Lösung, so ist diese anzusäuern, zu verdünnen, nachdem man mit etwas Weinsäure versetzt hat, und Schwefelwasserstoff einzuleiten, der Schwefelantimon fällt, aus dem das Antimon zu bestimmen ist, wie im Nachfolgenden bei Trennung des Zinns vom Antimon angegeben ist.

Antimon und Zinn lassen sich am vollständigsten auf nachfolgende Weise trennen.

Die Legirungen derselben werden fein geraspelt und mit Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. übergossen; ist die Oxydation beendigt, so wird das Gemenge der Oxyde durch Erhitzen von überschüssiger Salpetersäure befreit und zuletzt schwach geglüht. Die Lösung, das Trocknen und Glühen geschieht in einem geräumigen Porzellantiegel. Die geglühte Masse wird mit etwa der achtfachen Menge Natronhydrat in einen Silbertiegel gebracht, das etwa an den Wänden des Porzellantiegels Hängende wird mit Natronlauge nachgespühlt, im Silbertiegel auf dem Wasserbad eingetrocknet und dann das Ganze geschmolzen. Ist die Masse erkaltet, so wird sie in heissem Wasser aufgeweicht und die milchige Lösung mit Wasser verdünnt und etwa $\frac{1}{3}$ vom Volum des Wassers Alkohol von 0,83 spez. Gew. zugesetzt. Man lässt das Ganze bedeckt längere Zeit stehen, bringt sie dann auf ein Filter und wascht mit Weingeist von 0,43, dem ein gleiches Volum Wasser zugesetzt wurde, zuletzt aber mit noch etwas stärkerem nach, bis die letztabgelaufenen mit etwas Schwefelsäure versetzten Tropfen der Nachwaschflüssigkeit sich nicht mehr durch Schwefelwasserstoff trüben. Das Filtrat enthält das zinnsaure Natron, der Rückstand auf dem Filter ist antimonsaures Natron.

Aus dem erstern wird durch Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure und Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zinn gefällt und der Niederschlag behandelt, wie oben § 86 angegeben ist.

Der Niederschlag von antimonsaurem Natron wird auf dem Filter mit einem Gemisch von Weinsäure und Salzsäure übergossen und das Filter mit einem verdünnten Gemisch der beiden Säuren so lange ausgewaschen, bis die letzten Tropfen der sauren Flüssigkeit nicht mehr durch Schwefelwasserstoff geröthet werden. Dann wird in die Lösung Schwefelwasserstoffgas geleitet, wodurch das Antimon gefällt wird. Der Niederschlag von Antimonpersulfid (vielleicht überschüssigen Schwefel enthaltend) wird bei 100° C. im Luftbad (s. Kap. I) getrocknet, dann gewogen, das was sich vom Filter leicht trennen lässt in ein Becherglas gebracht, das Filter und was daran hängen blieb zurückgewogen, so dass man das Gewicht des im Becherglas Befindlichen genau erfährt, dann diess mit schwefelsäurefreier starker Salpetersäure übergossen und,

sobald die Masse die orangegelbe Farbe verloren hat und nur noch schwefelgelbe Theilchen darin erscheinen, mit Weinsäure versetzt, verdünnt und filtrirt. Das auf dem Filter Bleibende ist Schwefel, der ausgewaschen, bei 100^0 C. getrocknet und gewogen wird. In der mit Weinsäure versetzten Flüssigkeit ist neben der Antimonsäure Schwefelsäure enthalten, die durch Chlorbaryum gefällt und nach der in Kap. VI. bei Schwefelsäure angegebenen Methode bestimmt wird. Man berechnet aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryt den Schwefelgehalt, addirt das Gefundene zu dem direkt gewogenen Schwefel, zieht von dem mit Säure behandelten Theil des Schwefelantimon ab und findet so den Antimongehalt in diesem Theil, aus welchem man denjenigen im ganzen Niederschlag leicht berechnen kann.

Es kann bei dieser Behandlung des Schwefelantimon geschehen, dass die Salpetersäure allen Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt, ohne Schwefel zurück zu lassen, in welchem Falle man nur aus dem schwefelsauren Baryt den Schwefel zu bestimmen hat.

Hat man Zinn und Antimon als Oxyde, so bleibt sich die Methode der Scheidung gleich, es ist nur natürlicherweise das Behandeln mit Salpetersäure wie es die Metalle bedürfen zu ersparen.

Die Schwefelmetalle können ebenfalls durch Salpetersäure oxydirt und dann auf angegebene Weise getrennt werden.

§ 88. S c h e i d u n g v o n A r s e n. Die Scheidung des Arsen von Antimon, seien die Metalle miteinander legirt, oder ihre Oxyde oder ihre Schwefelverbindungen mit einander gemengt, geschieht ganz wie die des Zinn und Antimon. Man hat die Oxyde oder erzeugt sie durch Einwirkung starker Salpetersäure, trocknet ein — aber sie werden nicht geglüht — schmilzt sie mit Aetznatron im Silbertiegel, weicht auf, löst mit Wasser und Weingeist wie im vorangegangenen § angegeben und fällt aus der Lösung des arsensauren Natron die Arsensäure mit einem Bittererde- und Ammoniaksalz, wie Kap. VI. bei arseniger Säure angegeben wurde.

Ist Z i n n und A r s e n zusammen in einer Legirung oder sind die Oxyde derselben gemengt, so schmilzt man dieselben (die Legirung feingeraspelt) mit der 5fachen Menge trocknen kohlensauren Natrons und ebensoviel Schwefel in einem Porzellantiegel zusammen, bis alles Schäumen aufgehört hat und die Masse dünnflüssig geworden ist. Man löst in Wasser mit Unterstützung von Wärme und filtrirt. Das Filtrat versetzt man mit Chlorwasserstoff, und sammelt den dadurch entstandenen Niederschlag auf einem Filter, wascht ihn aus, trocknet ihn bei 100^0 C. und bestimmt, wenn er nicht mehr abnimmt, sein Gewicht. Eine gewisse Menge davon wird in dem Kugelapparat in einem Strome von Schwefelwasserstoffgas erhitzt, wie in Kap. VI. bei der Bestimmung der arsenigen

Säure angegeben ist, und die Bestimmung nach der dort beschriebenen Weise vorgenommen.

Die Trennung von arseniger- und Arsensäure möchte in technischen Untersuchungen kaum vorkommen.

XIII. Kapitel.

Anhang zu den Scheidungen und Bestimmungen der Metalle.

Wolfram.

§ 89. Das Mittel zur Erkennung und Nachweisung der Wolframsäure findet sich in Kap. III. bei Untersuchung auf die Säuren.

Die Bestimmung des Wolfram erhält technische Bedeutung, seit viel Wolfram mit Eisen zusammengeschmolzen zu Wolframstahl verarbeitet wird. Es lässt sich die Scheidung und Bestimmung des Wolfram auf folgende Weise ausführen.

Man löst eine abgewogene Menge der Legirung in Salpetersäure, der etwas Salzsäure zugesetzt wird und dampft zur Trockne auf dem Wasserbad ab. Den Rückstand behandelt man mit Wasser, das mit Salzsäure etwas angesäuert ist, und wascht mit starkem Weingeist den auf ein Filter gebrachten Rückstand aus. Er enthält die Wolframsäure. Nach dem vollständigen Trocknen und Erhitzen der blassgelben oder grünlichgelben Masse (rostgelbe Farbe verriethe, dass Eisen beim Niederschlag geblieben ist) wird sie mit Ammoniak übergossen und längere Zeit damit digerirt, diess löst die Wolframsäure auf. War Kiesel in der Verbindung, so bleibt diess als Kieselsäure zurück. Die ammoniakalische Lösung der Wolframsäure wird auf dem Wasserbad eingedampft und zuletzt in einem Platintiegel zum Glühen erhitzt; es entweicht das Ammoniak und die Wolframsäure bleibt zurück, der Gehalt an metallischem Wolfram entspricht 80,05 %.

XIV. Kapitel.

Die bekannten technisch gebrauchten Metalllegirungen zur Orientirung und Nachhülfe bei Analysen von Metallgemischen.

A. Kupferhaltige Legirungen.

§ 90. *a*) aus zwei Metallen.

1. Kupfer und Zinn.

		Kupfer	Zinn
1)	Chrysokalk	19	1
2)	[1]Glockenmetall	100	25
3)	Ein anderes	30	20
4)	Kanonengut	100	10—11
5)	Gongons aus China	78	22
6)	[1]Metall zu Uhrenglocken	100	33
7)	[2]Lagermetall zu Locomotivaxen aus Seraing	$86,_{03}$	$13,_{97}$
8)	[3]Bronze zu Medaillen	92	8
9)	desgl. der Witterung widerstehend . . .	16	1
10)	Zu Spühlpfropfen und Montirhämmern für Locomotiven	98	2
11)	[4]Sehr weisses Spiegelmetall nach Otto . .	68,5	31,5

[1]) siehe 79. [2]) siehe 30, 31, 32, 33, 35, 43, 44, 61, 62, 63, 64, 80, 88, 89, 99. [3]) siehe 47. [4]) siehe 71, 72, 73, 83, 90, 106.

2. Kupfer und Zink.

		Kupfer	Zink
12)	Messing	65—73	27—35
	,, durchschnittlich	70	30
13)	[1]Pinchbek	90	10
14)	Prinzmetall (neuerlich »Oreide«)	2—3	1
15)	Bathmetall	55	45
16)	Platine zu Knöpfen	43	57
17)	Goldähnliche Mischung	348	72
18)	Mosaisches Gold (neuerlich »Chrysorin«) .	100	52—55
19)	[2]Messingschlagloth	49	31
20)	*a*Hämmerbares Messing	$70,_{1}$	$29,_{9}$
21)	*b*Ein anderes sehr gutes	60	40
22)	Messingschlagloth gelb und leichtflüssig .	45	55
23)	Bronzefarben nach König (alle Spur von Eisen)	82—99	0,5—16,5

[1]) siehe 27, 28. [2]) siehe 34.

3. **Kupfer und Silber.**

Die willkürlichen bekannten Legirungen zu Silberwaaren und Münzen, über deren gesetzmässigen Gehalt die Münzgesetze der verschiedenen Länder nachzusehen.

4. **Kupfer und Gold.**

		Kupfer	Gold
24)	Die rothe Legirung	1—2	1

5. **Kupfer und Quecksilber.**

		Kupfer	Quecksilber
25)	Kupferamalgam für Zahnärzte	30	70

b) aus drei Metallen.

6. **Kupfer. Zinn. Zink.**

		Kupfer	Zinn	Zink
26)	[1]Mannheimer Gold	91	15	9
27)	[1]Platine zu Kleiderknöpfen	22,4	1	12,6
28)	[1]Andere Mischung dafür	22,4	2	13,6
29)	Legirung zu Gewehrbeschlägen . . .	80	3	17
30)	[2]Lagermetall f. Schiebehebel an Locomotiven	85,25	12,75	2,03
31)	[2]Desgl. von Fenton	5½	14½	80
32)	[2]Desgl. an Stopfbüchsen belgischer Locom.	90,24	3,57	6,38
33)	[2]Lagermetall f. Locomotivkolben a. Seraing	89,04	2,40	9,02
34)	[3]Messingschlagloth, weisses	56,7	14,4	27,6
35)	Axenlagermetall der Locomotive der franz. Nordbahn	82	10	8
	Bronzen zu Statuenguss nach Hoffmann in Berlin			
36)	rothgelbe Grenze	84,42	4,30	11,28
37)	,, ,, ...	83,05	3,92	13,03
38)	,, ,, ...	81,05	3,62	15,32
39)	,, ,, ...	78,09	3,44	18,47
40)	,, ,, ...	73,58	3,15	23,27
41)	,, ,, ...	70,36	2,76	26,38
42)	hochgelbe Grenze	65,95	2,49	31,56
43)	Für Lager von Locomotivrädern nach Lafond	80	18	2
44)	,, Lagerfutter zu Lenkstangen ,, ,,	82	16	2
45)	Zu Pumpenzylindern, Hähnen etc. nach Lafond	88	10	2
46)	Zu Excentricringen nach Lafond . . .	84	14	2
47)	Bronze zu Medaillen	97	2	1

[1]) siehe 16. [2]) siehe 7 und Verweisungen. [3]) siehe 19 und 22.

7. **Kupfer. Zink. Blei.**

		Kupfer	Zink	Blei
48)	Legirung zu Arbeiten, die galvanisch versilbert werden sollen	68,2	31,6	0,2

8. **Kupfer. Zink. Silber.**

		Kupfer	Zink	Silber
49)	Silberschlagloth, hartes . . .	21	9	40
50)	oder	7	3	20
51)	oder	80	30	190
52)	weiches . . .	28	10	84
53)	oder	64	30	192

9. **Kupfer. Nickel. Silber.**

		Kupfer	Nickel	Silber
54)	Silberähnliche Mischung von Ruolz . .	49	31	20—40

10. **Kupfer. Silber. Gold.**

		Kupfer	Silber	Gold
55)	Goldloth strengflüssig	8	9	16
56)	Emaillirloth	106	30	288
57)	Messinggelbes Gold	1	3	4

11. **Kupfer. Zinn. Antimon.**

		Kupfer	Zinn	Antimon
58)	[1]Britanniametall	$1,_{84}$	$81,_{90}$	$16,_{25}$
59)	oder	$0,_{9}$	$90,_{71}$	$9,_{20}$
60)	Metal d'Alger	1	19	Spur
61)	[2]Lagermetall von Dawrence	4	6	8
62)	[2]Lagerfuttermetall nach Karmarsch . .	3	10	1
63)	[2]Zu Ventilkugeln und Gegenständen woran Schlagloth verwendet wird	87	12	1
64)	[2]Zu Dampfpfeifen	80	18	2

[1]) siehe 82, 86, 98. [2]) siehe 7 und Verweisungen.

12. **Kupfer. Zink. Nickel.**

		Kupfer	Zink	Nickel
65)	Neusilber, Packfong oder Argentan . .	$40,_{6}$	$43,_{75}$	$15,_{6}$
66)	desgl.	$40,_{4}$	$25,_{4}$	$31,_{6}$
67)	desgl.	$55,_{55}$	$5,_{55}$	$38,_{90}$
68)	desgl.	$53,_{4}$	$29,_{1}$	$17,_{5}$
69)	[1]Alfenide	59	30	10

[1]) Hiefür dienen eine Menge anderer Legirungen noch.

13. **Kupfer. Zinn. Wismuth.**

		Kupfer	Zinn	Wismuth
70)	Metall zu weissen Tischklingen . . .	17	800	5

14. **Kupfer. Blei. Antimon.**

		Kupfer	Blei	Antimon
71)	[1]Spiegelmetall	$80,_{84}$	$9,_{04}$	$8,_{43}$

[1]) siehe 11 und Verweisungen.

15. **Kupfer. Zinn. Arsenik.**

		Kupfer	Zinn	Arsenik
72)	[1]Spiegelmetall	100	50	1
73)	[1] desgl.	32	16	2

[1]) siehe 11 und Verweisungen.

c) aus vier Metallen.

16. Kupfer. Zinn. Zink. Blei.

		Kupfer	Zinn	Zink	Blei
74)	Legirung zu Arbeiten, die vergoldet werden sollen	82	3	18	1,5
75)	desgl.	64,45	0,25	32,44	2,86
76)	desgl.	72,43	1,87	22,75	2,96
77)	desgl.	70,9	2	24,05	3,05
78)	[1]Bronze zu Bildsäulen	78,5	2,9	17,2	1,4
79)	[2]Thomsons Glockenmetall	80	10,1	5,6	4,3
80)	[3]Stephensons Lagermetall zu Locomotiven	79	8	5	8
81)	Bidery (Ostindische Vasen)	16	2	11	4
82)	[4]Letternmetall von Ehrhard	2—4	3—6	89—93	2—4

[1]) siehe 35—42. [2]) siehe 2. [3]) siehe 7 und Verweisungen. [4]) siehe 93, 100, 103, 104.

17. Kupfer. Zinn. Zink. Antimon.

		Kupfer	Zinn	Zink	Antimon
83)	[1]Britanniametall	0,9-3	86—90	0,5-3	6—10

[1]) siehe 58, 98 und 86.

18. Kupfer. Zinn. Zink. Arsenik.

		Kupfer	Zinn	Zink	Arsenik
84)	[1]Spiegelmetall von Little	348	165	12	10,3

[1]) siehe 11 und Verweisungen.

19. Kupfer. Zinn. Antimon. Wismuth.

		Kupfer	Zinn	Antimon	Wismuth
85)	Pewter	4	50	4	1
	oder	2	100	8	2
86)	[1]Britanniametall	1,78	89,3	7,14	1,78

[1]) siehe 58, 83, 98.

20. Kupfer. Zink. Silber. Gold.

		Kupfer	Zink	Silber	Gold
87)	Goldloth leichtflüssig	42	10	50	58

21. Kupfer. Zinn. Zink. Eisen.

		Kupfer	Zinn	Zink	Eisen
88)	[1]Lagermetall an belg. Locomotiven	89,63	2,44	7,82	0,79

[1]) siehe 7 und Verweisungen.

d) aus fünf Metallen.

22. Kupfer. Zinn. Zink. Blei. Eisen.

		Kupfer	Zinn	Zink	Blei	Eisen
89)	[1]Lagermetall an engl. Locom.	73,6	9,44	9	7,05	0,42

[1]) siehe 7 und Verweisungen.

23. **Kupfer. Zinn. Zink. Arsenik. Platin.**

		Kupfer	Zinn	Zink	Arsenik	Platin
90)	Coopers Spiegelmetall . . .	350	165	20	10	60

e) aus sieben Metallen.

24. **Kupfer. Blei. Zinn. Antimon. Kobalt. Nickel. Wismuth.**

		Kupf.	Blei	Zinn	Antim.	Kobalt	Nickel	Wism.
91)	Metalllegirung zu Buchdruckerlettern von Berley	8	100	20	30	8	8	2

B. Kupferfreie Metalllegirungen.

a) aus zwei Metallen.

25. **Zinn und Zink.**

		Zinn	Zink
92)	Unächtes Blattsilber	100	11
93)	[1]Hartes Typenmetall von Johnson	59	33

[1]) siehe 82, 100, 103.

26. **Zinn und Blei.**

		Zinn	Blei
94)	Schnellloth	1	1
95)	desgl. schwaches	2	1
96)	desgl. starkes	1	2
97)	Sikerloth	63	37

27. **Zinn und Antimon.**

		Zinn	Antimon
98)	[1]Britanniametall	9	1
99)	Lagermetall nach Karmarsch	3—7	1
100)	[2]Schriftmetall von Johnson	75	25

[1]) siehe 58 und 59, 82 und 86. [2]) siehe 82 und Verweisungen.

28. **Zinn und Quecksilber.**

		Zinn	Quecksilb.
101)	Spiegelbeleg	70	30
102)	[1]Zu gekrümten Spiegeln	4	1

[1]) siehe 123.

29. **Blei und Antimon.**

		Blei	Antimon
103)	Schriftgiessermetall	16	1
104)	[1] oder	4	1

[1]) siehe 82 und Verweisungen.

30. **Blei und Arsenik.**

		Blei	Arsenik
105)	Jagdschrot	100	$0{,}_4$—$3{,}_0$

31. **Zink und Silber.**

		Zink	Silber
106)	[1]Dopplers Spiegelmetall	1	4

[1]) siehe 11 und Verweisungen.

32. Silber und Gold.

		Silber	Gold
107)	Grünes Gold	1	2—3
108)	Messinggelbes Gold	2	1
109)	Emaillirloth	9	37

33. Wismuth und Quecksilber.

		Wismuth	Quecks.
110)	Amalgam für spiegelnde Glaskugeln	80	20

34. Gold und Stahl.

		Gold	Eisen
111)		4—5	1

b) aus drei Metallen.

35. Zinn. Blei. Wismuth.

		Zinn	Blei	Wismuth
112)	Newtons leichtflüss. Metallgemisch . .	3	5	8
113)	desgl. Roses	1	1	2
114)	Wismuthloth	1—4	1—4	1
115)	Zu Zeugdruckformen	3	2	1
116)	[1]Metall zum Abklatschen der Perrotineformen	1	1	1

[1]) siehe 128.

36. Antimon. Blei. Zink.

		Antimon	Blei	Zink
117)	Graues Zapfenlagermetall von Lafond .	50	30	20
118)	Zu Zahnrädern mit geschnittnen Zähnen	10	50	40

37. Zinn. Zink. Quecksilber.

		Zinn	Zink	Quecksilber
119)	Amalgam für Elektrisirmaschinen von Kienmeyer	1	1	2
120)	Dasselbe nach Singer	1	2	3½—6

38. Silber. Gold. Stahl.

		Silber	Gold	Stahl
121)	Graues Gold	2	30	2

39. Silber. Platin. Gold.

		Silber	Platin	Gold
122)	Gold für Zahnärzte	1	8	3

c) aus vier Metallen.

40. Zinn. Blei. Wismuth. Quecksilber.

		Zinn	Blei	Wism.	Quecks.
123)	[1]Amalgam für gekrümte Spiegel .	1	1	1	9
124)	Zum Einspritzen anatomischer Präparate	7	4	12	20

[1]) siehe 102.

41. **Zinn. Blei. Wismuth. Antimon.**

		Zinn	Blei	Wism.	Antim.
125)	Queens Metall	9	1	1	1
128)	[1]Metall zum Abklatschen von Perrotinedruckformen	48	32,5	9	10,5

[1]) siehe 116.

XV. Kapitel.

Schiesspulver, Zündrequisite und Feuerwerkersätze.

§ 91. **Das Schiesspulver,** ein Gemenge aus Schwefel, Holzkohle und Salpeter, das gewöhnlich Feuchtigkeit angezogen hat, wird untersucht:

a) durch Trocknen unter einer Glasglocke, unter welcher gleichzeitig eine Schale mit konzentrirter Schwefelsäure steht, Stehenlassen während einiger Tage, und Abwägen, wobei der Gewichtsverlust den Feuchtigkeitsgehalt ergiebt. (Wiederholung der Abwägung nach fortgesetztem Stehenlassen unter der Glocke giebt Aufschluss, ob noch mehr Feuchtigkeitsverlust erfolgt.) Auch kann, um an Zeit zu ersparen, das Luftwasserbad Fig. 15 auf Seite 13 zum Trocknen angewendet werden, es ist aber genau zu achten, dass die Temperatur nicht über 100° C. steige;

b) durch Uebergiessen einer abgewogenen Menge des Pulvers mit warmem destillirtem Wasser, Umrühren in einem Glas und Aufgiessen auf ein abgewogenes getrocknetes Filtrum, und wiederholtes Nachspühlen mit Wasser, bis die letzt abgelaufenen Tropfen auf Platinblech keinen Rückstand mehr lassen, Trocknen des Rückstandes in einer Temperatur von 100° C. und wiederholtes Abwägen, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Der Gewichtsverlust ist der Salpeter, dessen Lösung, wenn diess nöthig erscheint, auf andere Salze, wie in Kap. VII. angegeben worden, zu prüfen ist;

c) durch Mengen von 1—2 Grammen des Pulvers mit eben so viel trocknem reinem kohlensaurem Natron, eben so viel reinem Salpeter und dem 4fachen seines Gewichtes Kochsalz, und Erhitzen in einem Platintiegel bis Alles weiss geworden. Die Kohle wird dadurch in kohlensaures Kali, der Schwefel in schwefelsaures Kali übergeführt. Aus der Menge des letztern kann der Schwefelgehalt bestimmt werden. Diess geschieht nach einer der Kap. VI. § 27 angegebenen Methoden. Der Kohlegehalt ergiebt sich aus der Differenz der ganzen verwendeten Pulvermenge und der Summe des gefundenen Wassers, Schwefels und Salpeters.

Sollte die Untersuchung, was zur Ergründung einiger Eigenschaften des Schiesspulvers wichtig ist, auf die Natur der Kohle (deren vollkommnere oder unvollständige Ausglühung u. s. w.) ausgedehnt werden

müssen, so ist die Trennung von Schwefel und Kohle auf andere Weise, z. B. durch fortgesetztes Behandeln des Gemenges mit einer Lösung von Schwefelkohlenstoff in absolutem Alkohol, worin der Schwefel aufgenommen wird, vorzunehmen und die zurückbleibende Kohle näher zu prüfen. Wie diese Untersuchung auf Wasserstoffgehalt und Kohlenstoffgehalt auszuführen ist, findet sich in Kap. XIX., wo die organische Elementaranalyse abgehandelt ist, angegeben.

d) Es kann aber nöthig sein, Sand und mechanische Verunreinigungen ähnlicher Art zu bestimmen, was durch Auslaugen des Salpeters und Verbrennen des Rückstandes geschehen kann, bei welchem Vorgang in der Asche ausser jenen zufälligen mechanischen Beimengungen noch theilweise die unverbrennlichen Bestandtheile des Schwefels und der Kohle sich finden, und gesammelt und mitgewogen werden.

§ 92. **Andeutungen über den allgemeinen Gang der Analyse von Feuerwerkersätzen, Reibzündersätzen u. s. w.**

Man kann in allen derartigen Mischungen, der Wirkungsweise nach, wesentlich dreierlei Bestandtheile unterscheiden:

1) diejenigen, welche den Sauerstoff für die rasche Verbrennung liefern. Es sind gewöhnlich salpetersaures Kali und Natron und chlorsaures Kali;

2) diejenigen, welche verbrennen sollen. Es sind Kohle, Schwefel, Schwefelantimon, organische Materien von starker Brennbarkeit, Colophonium, Harze u. s. w.;

3) diejenigen, mit welchen man den Flammen eine gewisse Farbe ertheilen will, oder die ein Funkensprühen beim Anzünden bewirken. Es sind Zink und Eisen (beide als Feile, oder das Zink als Amalgam), dann einige Salze: salpetersaure Baryterde (für Grün), salpetersaure Strontianerde (für Roth), salpetersaures Natron (zu Gelb), schwefelsaures Kupferoxydammoniak (zu Blau).

(Zündmassen, die Knallquecksilber enthalten, sind frei von andern Beimengungen.)

Unter diesen Substanzen sind in Wasser löslich sämmtliche genannte salpetersauren Salze, das chlorsaure Kali und das schwefelsaure Kupferoxydammoniak.

a) Man übergiesst einige Gramme des Gemenges mit destillirtem Wasser und prüft die filtrirte Lösung.

Chlorsaures Kali findet sich nach dem Abdampfen und Glühen der Lösung, indem es Chlorkalium (an der Silberreaktion erkennbar) zurücklässt (geringere Spuren von Chlor könnten von unreinen andern Salzen herkommen). Die Schwefelsäure, die Baryterde, die Strontianerde, das Kupferoxyd, das Ammoniak lassen sich nach den Methoden, die in dem Kapitel von der Untersuchung der Säuren, der alkalischen Erden, der

Kupfersalze, der Ammoniakverbindungen angegeben sind, erkennen und bestimmen; man befolge zu deren Aufsuchung den Kap. III. angezeigten systematischen Gang der qualitativen Analyse.

b) Das Ungelöstgebliebene wird getrocknet und mit starkem Weingeist übergossen; es lösen sich Harze, die aus der Lösung bei Wasserzusatz als weisse Flocken ausfallen und nach dem Abdampfen als feste unter 100° Cels. erweichende trennbare Massen zurück bleiben. Ihre Menge lässt sich durch länger fortgesetztes Behandeln des Rückstandes mit heissem Alkohol, bis nichts mehr ausgezogen wird, Abdampfen und Wägen bestimmen.

c) Im Ungelöstgebliebenen suche man sich zunächst durch die Luppe von der Gegenwart metallischer Flimmer zu überzeugen, die, wenn sie sich auffinden und mechanisch durch Schlämmen abscheiden lassen, für sich durch Auflösen in Salzsäure näher, namentlich auf Eisen, Zink und Antimon, geprüft werden können (siehe Kap. III.). Man kann aber auch den ganzen Rückstand mit starker Salzsäure ausziehen und filtriren, um das Filtrat zu untersuchen. Ungelöst bleiben Kohle, Schwefel, Sägespähne oder ähnliche organische Materien.

§ 93. **Zündhölzchenmasse.**

Die Masse der Zündhölzchen, welchen Namen diese haben mögen, lässt sich nach der Wirkungsweise der Bestandtheile in folgender Weise gruppiren.

1) Sauerstoffliefernde Substanzen; es kommen als solche vor: chlorsaures Kali, Salpeter, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, salpetersaures Bleioxyd, Mennige.

2) Leichtentzündbare oder die Verbrennung einleitende Substanzen; es sind zu nennen: Phosphor und Schwefelantimon.

3) Solche die die Verbrennung unterhalten: Schwefel, Wachs, Stearinsäure, Harze.

4) Solche, welche blos färbend dienen können: Oker, Smalte (Schwefelantimon, Mennige, Bleisuperoxyd, Braunstein wirken ebenfalls färbend).

5) Solche die die Reibung vermehren sollen: feingeschlämmter Sand (selten).

6) Klebmittel: Gummischleim, Leimlösung, sehr selten Dextrine.

Man unterscheidet geräuschlose und explosiv sich entzündende Massen. Letztere enthalten chlorsaures Kali, und dann der Gefahr zu leichter Entzündlichkeit wegen keinen Phosphor.

Oder es wird unterschieden Schwefelhaltige und Schwefelfreie. Letztere enthalten Wachs, Harze, Stearinsäure als Verbrennungsunerhalter.

Zur Auffindung dieser Bestandtheile lässt sich auf folgende Weise verfahren.

a) Man weicht die Hölzchen in laues destillirtes Wasser ein (nicht über 20° C. warm) und entfernt dann die aufgequollenen oder gut befeuchteten Klümpchen der Masse mechanisch. Die Einweichung geschieht in einer Porzellanschale. Die nach der Entfernung der Hölzchen bleibende Masse wird mit einem Pistill zerdrückt und längere Zeit unter mehrmaligem Umrühren digerirt, dann auf ein Filter gebracht.

(Ist Phosphor an den Hölzchen, so leuchten sie im Dunkeln und stossen befeuchtet den charakteristischen Phosphorgeruch aus. Fehlen diese Anzeigen der Gegenwart von Phosphor, so kann die Flüssigkeit vor dem Filtriren gekocht werden.)

b) Das Filtrat kann enthalten chlorsaures Kali, Salpeter, salpetersaures Bleioxyd, Gummilösung, Leimlösung, Dextrinlösung. Man sucht zuerst in einem Theile der Lösung durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure das Bleioxyd, dann in einem andern durch Eindampfen zur Trockne, Erhitzen, Lösen des Rückstandes, Filtriren und Versetzen des Filtrates mit Silberlösung die Chlorsäure nachzuweisen. Ein dritter Theil der Flüssigkeit wird eingedampft und der Abdampfungsrückstand geglüht, er reagirt alkalisch wenn Salpeter zugegen war. Ob Leim oder Gummi als klebendes Material diente, erfährt man durch Versetzen eines nicht zu kleinen Theils des Filtrates mit Aetznatron, Eindampfen zur Trockne und Erhitzen des Rückstandes in einem Glasröhrchen. Die entweichenden Dämpfe haben Ammoniakgeruch, bräunen Curcumapapier, und erzeugen Nebel in der Nähe eines mit Chlorwasserstoff befeuchteten, an die Mündung des Gläschens gehaltenen Glasstabs, wenn Leim angewendet worden. Stärkegummi in der Lösung färbt einen Tropfen Jod blass röthlichblau.

c) Das was auf dem Filtrum bleibt kann durch Behandeln mit starkem Alkohol in einer Digerirflasche auf Stearinsäure und Harze, und falls nicht etwa beigemengter Phosphor das Kochen der Masse mit dem Alkohol hindert, auf Wachs untersucht werden. Die Masse wird zu dem Ende auf ein Filter gebracht und das Filtrat eingedampft: aus der Consistenz, Schmelzbarkeit u. s. w. des Rückstandes lässt sich auf die Natur der ausgezogenen Substanzen schliessen. Man sehe übrigens Kap. XXII. Untersuchung von Wachs.

d) Ist Phosphor in der Masse, so ist es zweckmässig, vor dem Digeriren mit Alkohol das Ganze mit Salpetersäure zu behandeln, wodurch der Phosphor oxydirt wird.

Derselbe lässt sich zwar durch andre Merkmale vorher schon erkennen, sollten diese aber zu unsicher auftreten, so ist in der mit Salpetersäure behandelten Masse die Phosphorsäure (siehe Kap. III. und VI.) nachzuweisen.

e) In der festen Masse, die nach dem Behandeln mit Wasser und der Filtration ungelöst zurückblieb, ist durch Kochen eines Theils mit Salzsäure und Filtriren der Lösung nachzuforschen, welche Metalloxyde in dem Zündsatz vorkommen. Es sind also die in Kap. III. angegebenen Reaktionen auf Blei, Mangan, Eisen und Antimon vorzunehmen. Bleisuperoxyd, Mennige und Braunstein veranlassen Chlorentwicklung beim Behandeln mit Salzsäure. Die erstern beiden können am leichtesten durch die Farbe der Zündhölzchenmasse unterschieden werden. Oker bleibt vielleicht grösstentheils ungelöst in Salzsäure, ganz ungelöst bleibt die Smalte. Die Farbe beider und ein Löthrohrversuch werden zur Erkennung derselben ausreichen.

Feiner Sand bleibt ebenfalls in dem Theile, der von Salzsäure nicht gelöst wurde, auch er wird sich leicht, namentlich mit einer Luppe erkennen lassen. Ebenfalls ungelöst in Salzsäure bleibt der Schwefel, beim Erhitzen des Rückstandes wird er unter Verbreitung des charakteristischen Geruchs verbrennen, übrigens ist seine Gegenwart an den Zündhölzchen selbst unschwer zu entdecken.

XVI. Kapitel.

Bleichsalze, Chlorimetrie.

§ 94. Die als Bleichmittel in den Gewerben gebräuchlichen Flüssigkeiten sind: Chlorwasser, oder Lösungen von unterchlorigsauren Alkalien (*Labaraque's* oder *Javelle's* Lauge), Lösungen von Chlorkalk und zuweilen von unterchlorigsaurer Magnesia. Bei weitem am häufigsten gebraucht und in grösster Menge dargestellt wird der Chlorkalk.

Derselbe besteht aus unterchlorigsaurer Kalkerde CaO, ClO, Chlorcalcium CaCl und wechselnden Mengen Kalkerdehydrat nebst Wasser. Ausserdem können Beimengungen vorhanden sein, die vom Kalksteine herkommen, der zum Darstellen des Kalkhydrates diente. Der eigentlich wirksame Bestandtheil ist der unterchlorigsaure Kalk oder vielmehr die unterchlorige Säure. Ein Aequivalent dieser Säure, ClO, wirkt nach übereinstimmenden Erfahrungen auf die in der Chlorimetrie gebrauchten Reagentien gerade so stark wie zwei Aequivalente Chlor, auch als Bleichmittel vertritt ein Aeq. derselben 2 Aeq. Chlor. Die Wirkung freien Chlors und der unterchlorigen Säure stehen auch in der Anwendung als Bleichmittel in dem genannten Verhältniss und man darf sie als oxydirende bezeichnen.

Die Aufgabe der Chlorimetrie ist es, in solchen Flüssigkeiten den Gehalt an wirksamem Chlor zu bestimmen. Nur der Chlorkalk ist unter den genannten Körpern Handelsartikel, und es muss bei dessen Beurtheilung ein Normalmaass aufgestellt werden. Man geht hier von zwei ganz verschiedenen Grundlagen aus.

Gay Lussac, dem man die Anbahnung zweckmässiger chlorometrischer Methoden verdankt, drückt den Gehalt der Bleichflüssigkeiten nach Graden aus. Hundertgrädig nennt er eine solche Flüssigkeit, die in einem Liter gerade ein Liter Chlorgas (bei 0^0C. und 760^{mm} Barometerstand) enthält. Er bereitete sich eine solche Normallösung durch Einleiten von Chlorgas auf den Boden einer offnen Literflasche, Verschliessen derselben, sobald angenommen werden konnte, sie sei möglichst mit Chlor gefüllt und die Luft ausgetreten. Die verschlossne Flasche wurde unter verdünnter Kalkmilch geöffnet, etwas Flüssigkeit eintreten gelassen, fest verschlossen und geschüttelt, wieder unter Kalkmilch geöffnet und so fortgefahren, bis das Volum des in der Flasche noch enthaltenen Gases nicht mehr abnahm. Es konnte Luft in der Flasche zurückgeblieben sein, — diese wird nicht absorbirt von der Kalkmilch, — und man hatte in jedem Falle eine Flüssigkeit auf diese Weise erzeugt, die in einem Volum ein Volum Chlor enthielt. Es musste nun auf den Temperaturgrad und Barometerstand noch reduzirt werden, unter welchen der Versuch ausgeführt wurde. In einem Liter Flüssigkeit wird, da erhöhte Temperatur und verminderter Luftdruck beide ausdehnend auf das Chlorgas wirkten, weniger als 1000 C.C. desselben enthalten sein. Es sei (wir unterlassen die Angabe der Berechnungsweise als nicht hierhergehörend) z. B. 950 C.C. Chlorgas im Liter gefunden. In diesem Fall wird die Normallösung mit welcher die Bleichflüssigkeiten gemessen werden sollen, so abgestimmt, dass 95 C.C. derselben hinreichen, um in 100 C.C. der Chlorkalklösung gerade aufzugehen.

Eine fragliche Bleichlauge von welcher 100 C.C. gerade 100 C.C. der Normalflüssigkeit erfordern, heisst 100grädig, eine wovon 125 C.C. erforderlich sind, um dieselbe Wirkung mit 100 C.C. Normallösung hervorzubringen 80grädig, und eine solche, wovon es hierzu nur 10 C.C. bedarf tausendgrädig. Diese Methode der Bezeichnung des Gehaltes ist häufig noch im Handel gebräuchlich, desshalb sollte hier ein Begriff von derselben gegeben werden.

Sie drückt also aus wie viel Volumina Chlor in einem gewissen Volumen Flüssigkeit enthalten sei. Es ist diese Bezeichnungsweise mangelhaft, insofern sehr häufig von grosser Wichtigkeit ist, zu wissen wie viel Chlor dem Gewicht nach in einer derartigen Flüssigkeit enthalten ist, während die Kenntniss des Volums ohne jede praktische Bedeutung ist.

Um indess die Möglichkeit der Reduktion der Volumina in das Gewicht des Chlors zu geben diene Folgendes: Ein Liter Chlorgas wiegt 3,1689 Gramm; hundertgrädiger Chlorkalk ist ein solcher, von dem 10 Gramm abgewogen zu ein Liter Flüssigkeit aufgelöst gerade 1000 C.C. d. i. ein Liter Normallösung (oder der 10te Theil dieses Liters Lösung 100 C.C. Normallösung) erfordern, und derselbe enthält also in 10 Gr. 3,1689 Gramm Chlor im Kilogramm, daher 316,89 Gramm Chlor oder 31,689 %. An die Stelle dieser Bezeichnungsweise ist eine andere getreten, die die Gewichtsprozente an wirksamem Chlor angiebt.

Der stärkste Chlorkalk der nach der Theorie dargestellt werden kann ist der, welcher nur die Verbindung CaO, ClO + CaCl enthält. Das Aequivalent derselben wäre 126,92. Ein Aequivalent enthält aber 43,46 ClO, welche in ihrer Wirkung gleich 2 Aeq. Chlor das ist $= 2 \times 35,46 = 70,92$ sind. In 126,92 Theilen solchen Chlorkalks kann also im Maximum 70,92 Theile wirksames Chlor enthalten sein und diess entspricht 55,878 %. Ein solcher Chlorkalk wäre nach der *Gay Lussac*'schen Bezeichnungsweise 173grädiger. Eine chlorimetrische Methode, die wohl den Vorzug vor allen anderen verdient, ist die von *Fr. Mohr* verbesserte *Penot*'sche. Sie beruht darauf, dass Chlorkalk die arsenige Normallösung durch Bildung von Arsensäure oxydirt, also auf dieselbe ganz wie Jodlösung wirkt. Wird zu einer Chlorkalklösung überschüssige (Zehend-) Normallösung von arseniger Säure hinzugefügt, dann etwas Stärkekleister beigemischt und endlich mit Jodlösung austitrirt, d. h. von dieser so lange hinzugefügt bis die blaue Reaktion eintritt, so hat man, unter der Voraussetzung, dass man den Titre der Jodlösung kennt, das Maass für den Chlorkalkgehalt. Ein Beispiel wird die Reaktionen und ihre Bedeutung sowie zugleich das Verfahren deutlicher machen.

Man wägt 1 Gramm des zu untersuchenden Chlorkalks ab, bringt ihn in eine Porzellanreibschale, reibt ihn unter anfangs ganz geringem später mit mehr Wasserzusatz, bis Alles zu einer Milch ohne Rücklassung von Knötchen geworden ab. Diese milchige Flüssigkeit bringt man in eine Mischflasche und setzt derselben von der oben Kap. II. näher bezeichneten Zehendnormallösung von arseniger Säure einen Ueberschuss hinzu. Man findet ob davon genug zugegeben ist, indem man einen Tropfen des Gemisches auf ein mit Jodkalium und Kleister bestrichenes Papier fallen lässt, auf dem keine Bläuung erfolgen darf, wenn arsenige Säure genug vorhanden ist. Man habe 80 C.C. der zehendnormalen Lösung von arseniger Säure hinzugefügt. Nun rührt man wenig Stärkekleisterlösung in das Gemisch. Die Jodlösung sei die hundertnormale, sie habe aber den Titre durch längere Aufbewahrung etwas geändert, so dass 1 C.C. zehendnormaler arsenigsaurer Lösung 11 C.C. Jodlösung entsprechen. Von dieser Jodlösung habe es 20 C.C. bedurft, um das Eintreten der blauen Färbung zu bewirken. Es sind

also $\frac{20 \text{ C.C.}}{11}$ das ist 1,81 C.C. arsenigsaurer Lösung von den 80 C.C. die ursprünglich zugesetzt wurden, abzuziehen, es bleiben also noch 78,19 C.C. derselben, welche durch die Wirkung des Chlorkalks in Arsensäurelösung umgewandelt wurden. Jeder C.C. der zehendnormalen arsenigen Lösung entspricht aber 0,003546 Gramm Chlor, so dass 0,003546 × 78,19 = 0,2772567 Gr. Chlor in 1 Gramm des Chlorkalks (das ist 27,72569 Gewichtsprozent) enthalten sind.

Für Chlorwasser, Chlornatronlösung und jede bleichende Flüssigkeit kann das nämliche Verfahren angewendet werden; bei ersterer ist nur zu rathen, dass man sich versichere, ob genug Alkali in der arsenigsauren Lösung vorhanden sei, oder dass man etwas reines kohlensaures Natron im Ueberschuss dem Chlorwasser zusetze, ehe man den Stärkekleister und die Jodlösung dazubringt.

Es sind sehr viele Vorschläge für die Prüfung chlorhaltiger Flüssigkeiten vorhanden, die meisten der Methoden, älterer wie neuerer, haben aber weder an Einfachheit noch an Präzision etwas vor der angeführten voraus, so dass wir sie übergehen können.

XVII. Kapitel.

Ackererde.

§ 95. Bei der nachfolgenden Anweisung ist man von der Ansicht ausgegangen, dass eine auf alle, auch in kleinerer Menge vorkommende Bestandtheile Rücksicht nehmende genaue quantitative Analyse eine allzu langwierige Arbeit ist, die zum Zweck der agronomischen Werthung eines Bodens nicht nöthig ist, dass vielmehr es sich nur um Feststellung der wichtigsten physikalischen Eigenschaften des Bodens und die Ermittlung der charakteristischen Bestandtheile desselben handle.

Voruntersuchung der Ackererden.

Die zu den Versuchen nöthigen Proben der Erde werden von verschiedenen Stellen des Feldes genommen, möglichst gemengt, und nun zunächst geprüft auf

A. das scheinbare spezifische Gewicht der Erde. Diess ist zu ermitteln, weil es oft von Wichtigkeit ist, zu wissen, wie viel nach gemachter chemischer Analyse von einem gewissen Bestandtheil der Erde auf einen gewissen Flächeninhalt und für eine bestimmte Tiefe berechnet kommt, und weil die wasserhaltende Kraft der Erde auf diese Art bestimmbar wird.

Man hat ein Gefäss von genau bekanntem Kubikinhalt, 1 Liter z. B., die Erde wird gut getrocknet, in einer Reibschale zerrieben, ohne Zusammendrücken in das Gefäss geschüttet, über dessen Rand abgestrichen und gewogen.

B. Das wirkliche spezifische Gewicht der Erde wird in einer kleinen Flasche, deren Gewicht im leeren Zustande m, deren Gewicht ferner gefüllt mit destillirtem Wasser bis zu einer gewissen Marke man kennt. Man erfährt daher das Gewicht des von ihr gefassten Wassers o durch Abzug des Gewichts m der leeren Flasche von dem der gefüllten n. In dieselbe wird eine vorher abgewogene Menge p gepulverter und getrockneter Erde geschüttet und Wasser bis zur Marke zugegossen. Die abgewogene Erde hatte man vor dem Einfüllen in die Flasche mit etwas Wasser gekocht, um die anhängenden Luftblasen zu entfernen. Man wägt nun wieder, zieht das Gewicht der leeren Flasche m vom Gesammtgewicht q ab, erhalte z. B. z, und erfährt wie viel das Wasser beträgt, das durch Erde in der Flasche ersetzt worden, durch folgende Rechnung: Man zählt zusammen das Gewicht des Wassers o und das der Erde p, und zieht davon z ab, der Unterschied von $o + p$ und z ist das Gewicht des verdrängten Wassers s. Der Ausdruck für das Gewicht der Erde verglichen mit dem des von ihr verdrängten Wassers, letzteres = 1 angenommen, mit andern Worten: das spezifische Gewicht der Erde ist $s : p = 1 : x$, oder wird gefunden, wenn man mit dem Gewicht des verdrängten Wassers s in das Gewicht p der zum Versuch genommenen Erde dividirt.

C. Der Feuchtigkeitsgehalt der lufttrocknen Erde wird bestimmt durch Abwägen von etwa 20 Gramm lufttrockner (d. h. zerriebener und längere Zeit an trockner Luft gelegener) Erde in einem Tiegel, sodann Erwärmen derselben in einer Temperatur von 100^0 Cels. (nach andern Vorschlägen von 110^0), am besten in dem Luftbad oder dem Luftwasserbad (Fig. 15 Seite 13) und Wiederwägen des beim Herausnehmen zu bedeckenden Tiegels (weil leicht Feuchtigkeit angezogen wird), bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

D. Die wasserhaltende Kraft der Erde wird, bezogen auf ein gewisses Gewicht derselben, gefunden, wenn man etwa 200 Gramm auf einen Glastrichter bringt, der am untern Theil des Kegels mit lockerer Baumwolle leicht verschlossen ist, Wasser darauf schüttet, so dass die Erde sich ganz durchnetzen kann, den Trichter mit einer Glasscheibe bedeckt und, nachdem kein Wasser mehr abtropft, einige Löffel voll von der Erde auf die Waage bringt, abwägt, sodann, wie bei *C* angegeben, trocknet und wieder wägt.

Man kann aus diesem Versuche *A* und dem *D* leicht berechnen, wie viel Wasser ein gewisses Volumen der Erde zurückzuhalten vermag.

E. Mechanische Zerlegung der Erde in ihre Bestandtheile. Begreiflich ist das Verhältniss der groben Gesteinsstücke zu den feinern Theilchen einer Ackererde, dem Schlamm, Sand u. s. w. von grossem Einfluss auf ihre übrigen Eigenschaften. Man sucht desshalb diess Verhältniss so annähernd als möglich durch Versuche zu ermitteln, und zugleich zu erfahren, in welchem Verhältniss die Pflanzenreste zu den mineralischen Massen stehen. Diess geschieht durch Sieben und Schlämmen. Man sucht die Erde in 1) Kies, 2) grandigen Sand, 3) Streusand, 4) Staubsand und 5) feinste abschlämmbare Theile zu zerlegen. Zu dem Zwecke hat man ein Sieb mit Oeffnungen von $1\frac{1}{2}$ Linie, durch welches man von einem gewissen Gewicht lufttrockner Erde den Kies scheidet, durch Reiben und Begiessen mit Wasser von anhängendem Sand reinigt, trocknet und nach Auslesen der Holz- und Wurzeltheile abwägt. Das durch das erste Sieb Hindurchgefallene kommt in ein zweites mit Maschen von $\frac{1}{3}$ Linie und wird auf gleiche Weise behandelt und dem Gewicht nach bestimmt. Die darin befindlichen organischen Reste werden nicht ausgelesen, sondern durch den Glühverlust bestimmt; diese Masse ist der grandige Sand. Das Durchgelaufene wird in einem zylindrischen Gefäss, das nahe am obern Rand eine seitliche Ausmündung hat, mit Wasser übergossen und eingerührt, während immer neues Wasser nachfliesst, und fortgefahren, bis beinahe nur klares Wasser ablauft.

Das seitlich ausfliessende sandführende Wasser wird gesammelt, bis sich Alles darin gesetzt hat, dann in ein hohes Gefäss mit Wasser gebracht, gerührt, einige Minuten ruhig stehen gelassen und nun die feinsten, noch suspendirten Theilchen vom Bodensatz abgegossen und in einem andern Gefäss der Ruhe überlassen. Mit diesem Geschäft wird fortgefahren, bis nach mehrminutlichem Ruhen der gerührten, mit Wasser gemischten Sandmasse beinahe nur klares Wasser über dem Bodensatz steht. Auf diese Art hat man durch Schlämmen drei Produkte von verschiedener Feinheit erzeugt: Streusand, Staubsand und feinste abschlämmbare Theile — Schlamm. Das Gewicht dieser Körper ist nun noch, nachdem sie bei 100^0 Cels. getrocknet worden, zu bestimmen, und endlich jede Parthie (oder ein abgewogener Theil derselben) zu glühen und der Glühverlust als organische Substanz in Rechnung zu bringen.

Alle Resultate dieser mechanischen Scheidung sind in Prozenten zu berechnen.

Die gröbsten Abscheidungen sind mineralogisch etwas näher zu betrachten, ob sie Granit, Quarz, Feldspath, Kalkspath, Gypsstücke etc., und in welchem ungefähren Verhältniss jedes dieser Gesteine enthalten.

F. Prüfung auf den **gegenwärtigen** Kraftzustand des Bodens. Darunter hat man zu verstehen die Summe der in Wasser löslichen Bestandtheile einer Erdart. Zu diesem Begriff führt die

Ueberlegung, dass, möge ein Boden auch die für Pflanzenernährung wirksamsten Bestandtheile enthalten, diese nutzlos sein können für das augenblickliche Bedürfniss der Kulturen, wenn sie sich nicht in einem Zustande befinden, dass sie leicht können in den Pflanzenkörper übergehen. Wasser ist aber das einzige dem Boden zugeführte Lösungsmittel; nur die in Wasser löslichen Stoffe können daher unmittelbare Träger der Fruchtbarkeit sein.

Um das Wasserextrakt einer Erde zu bereiten, bringt man 8 Pfund derselben (im lufttrocknen Zustande) in eine Flasche und giesst 16 Pfund (8 Liter) destillirtes oder reines filtrirtes Regenwasser darüber, schüttelt während mehrerer Tage öfter gut um und lässt nun den Bodensatz sich klar absetzen. Sobald diess bei vollkommener Ruhe geschehen, zieht man mittelst eines Hebers genau 8 Pfund der klaren Flüssigkeit ab, bringt sie in eine Porzellanschale und dampft über dem Wasserbad ab, bis das Ganze etwa noch $^1/_4$ Pfund beträgt. Diese eingeengte Flüssigkeit enthält das in Wasser Gelöste aus 4 Pfund Erde und wird in eine tarirte Platin- oder Silberschale rein übergespühlt und überm Wasserbad (besser bei 110° über einer im Kochen erhaltenen Lösung von Chlorcalcium, die man immer durch Wasserzusatz auf der rechten Temperatur erhält) weiter verdampft bis zur Trockne und dann gewogen. Sind die Pfunde zu 500 Gramm genommen, so beträgt das Gewicht des Rückstandes durch 2 getheilt in Grammen die Tausendstel der Erde, die sie an in Wasser gelösten Bestandtheilen enthält.

Ein völliges Auslaugen ergäbe natürlich viel grössern Gehalt an gelösten Stoffen, als das einmalige Uebergiessen; diess Geschäft ist aber z. B. bei gypshaltigen Erden endlos. Das hier angeführte Verfahren gewährt zudem wenigstens ebensoviel Einsicht in die Natur der Bodenart, als das Auslaugen.

§ 96. **Die chemische Zerlegung** umfasst folgende Arbeiten.

1) Bestimmung des Glühverlustes. Die feuerbeständigen Bestandtheile werden bestimmt durch Abwägen von 20—30 Gramm der bei 100° Cels. getrockneten Erde (die durch zwei Siebe gegangen, siehe oben *E*) und Erhitzen in einem Platintiegel über der Gas- oder Weingeistflamme, zuerst mit aufgelegtem, später mit abgenommenem Deckel, bis alle kohligen Theile verbrannt sind, was durch sorgfältiges Umrühren mit einem dicken Platindraht befördert wird.

Die Gewichtsabnahme, welche als Glühverlust zu notiren ist, rührt zumeist von verbrannten organischen Theilchen, sodann von fester zurückgehaltenem Wasser (z. B. wenn Gyps in der Erde ist) und möglicherweise von wenig Kohlensäure (durch Austreiben aus kohlensaurer Kalk- und Bittererde entstandenen) her. Der Betrag letzterer kann jedenfalls nur gering sein; um die entwichene zu ersetzen, kann man

die geglühte Masse mit einigen Tropfen Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchten und nochmals gelinde erhitzen.

2) Nähere Bestimmung des Humus. Diese Substanz, unter welcher die Landwirthe die sämmtlichen in Verwesung begriffenen Pflanzenreste im Ackerboden verstehen, ist chemisch eine aus den verschiedenartigsten Verbindungen bestehende Masse. Man hat sauern Humus unterschieden, ein Gemisch wenig bekannter organischer Stoffe, die sauer reagiren. Ist ein Boden reich daran, so zeigt sich diess durch Einklemmen eines Stückchens blauen Lacmuspapiers in die feuchte Krumme, wodurch dasselbe roth wird.

Andere Unterscheidungen und Zerlegungen des Humus durch Bestimmen des in verdünnten Alkalien löslichen Theils, des in Weingeist und Aether löslichen Theils etc. sind von keinem Nutzen für die Werthung der Fruchtbarkeit einer Erde, und desshalb hier zu übergehen.

Dagegen lohnt es sich oft der Mühe, den Gesammtbetrag des Humus etwas näher als durch den Glühverlust (siehe 1) kennen zu lernen, und dazu gelangt man am zuverlässigsten durch Bestimmung des Kohlenstoffs der organischen Bestandtheile, die sich in der Bodenart finden. Das Verfahren ist dasselbe wie es zur organischen Elementaranalyse dient, d. h. eine Verbrennung und Aufsaugen des Verbrennungsproduktes — der Kohlensäure. Diese Arbeit ist in Kap. XIX. bei der Untersuchung der Kohle und kohlehaltiger Körper beschrieben, und dort das weitere nachzusehen. Zu bemerken ist aber, dass bei der zu dieser Operation nöthigen Erhitzung leicht auch Kohlensäure aus der glühenden kohlensauren Kalk- und Bittererde entweichen und sich zu der der organischen Substanz angehörigen summiren, das Resultat darum fälschen kann. Desswegen ist nöthig, diese kohlensauren Erden zuerst zu entfernen. Man übergiesst eine abgewogene Menge (einige Gramm) der bei 100^0 Cels. getrockneten Erde mit verdünnter Salzsäure, bis kein Brausen mehr erfolgt, filtrirt, wascht aus, trocknet den Rückstand wieder bei 100^0 und verwendet diesen zur Analyse. Die Menge wird gewählt je nach dem Ergebniss des Glühverlustes. Von Erden, die sich dabei arm an organischen Stoffen zeigten, wird mehr, von den daran reichern weniger genommen, und zwar soviel, dass die organische Substanz ungefähr ½ Gramm beträgt. Die ganze Arbeit des Wägens, Mischens mit dem Sauerstoff abgebenden Körper, Verbrennens, Berechnung u. s. w. findet sich am genannten Ort beschrieben; zu bemerken ist nur, dass zwar der Wasserstoffgehalt nicht in Betrachtung gezogen wird, dass aber dennoch derselbe durch das Chlorcalciumröhrchen sorgfältig aufzufangen ist, um nicht zur Kohlensäure zu kommen und als solche berechnet zu werden. Man rechnet den Kohlenstoffgehalt in den Pflanzensubstanzen des Bodens zu ungefähr 60 Proz. vom

ganzen organischen Theil, und hat so in der ausgeführten Arbeit das Mittel, den Humusgehalt hinlänglich genau zu schätzen.

3) Bestimmung der an Basen gebundenen Kohlensäure. Diese lässt sich in ganz ähnlicher Weise ausführen wie in Kap. VIII. bei Untersuchung der Kalksteine angegeben ist, genauer wird die Bestimmung, wenn man nach der zweiten Vorschrift § 33 (Kap. VI. Bestimmung der Kohlensäure) verfährt.

4) Bestimmung des Chlor. Die Chlorverbindungen lassen sich nicht vollständig genug durch Wasser aus der Ackererde ausziehen, man gewinnt aber auf folgende Weise eine klare alles Chlor enthaltende Lösung. Zehn Gramm der getrockneten durch zwei Siebe gegangenen Erde werden in einem Platintiegel, nachdem man einige Gramme wasserfreies, kohlensaures Natron mit derselben gemengt hat, mit einer konzentrirten Lösung von reinem Salpeter befeuchtet, möglichst langsam ausgetrocknet, zuletzt geglüht. Die geglühte Masse wird auf ein Filter gegeben und mit heissem destillirtem Wasser so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Auswaschwassers nicht mehr die Chlorreaktion zeigt. Die Waschwasser werden sämmtlich in einen Mischzylinder Fig. 17 S. 17 gegossen und in zwei ganz gleiche Hälften getheilt; die eine Hälfte dient zur Chlorbestimmung. Diese wird in der Weise ausgeführt, wie Kap. VI. § 29 Chlorwasserstoffbestimmung angegeben ist, und das gefundene Resultat verdoppelt, um es auf 10 Gramm Ackererde zurückzuführen.

5) Bestimmung der Schwefelsäure. Mit der andern Hälfte der Erde wird nach der Kap. VI. § 28 Bestimmung der Schwefelsäure gemachten Angabe verfahren, das gefundene Resultat ebenfalls verdoppelt, wenn es auf 10 Gramme Substanz bezogen werden soll.

6) Bestimmung des Ammoniak. Das fertig gebildete Ammoniak wird auf die Kap. VII. § 42 angegebene Weise bestimmt. Es werden hierzu ebenfalls etwa 10 Gramm Ackererde verwendet. *F. Mohr* empfiehlt gegen die Gefahr des zu starken Schäumens und Uebersteigens, welche durch die Humussubstanzen veranlasst ist, das Zugeben eines kleinen Stückchens gelbes Wachs, welches schmilzt und die grossen Blasen leichter bricht.

Der Humus enthält aber auch Stickstoff, welcher sich allmälig in Ammoniumverbindungen verwandeln würde, es ist darum von Wichtigkeit auch diesen zu bestimmen. Diess geschieht nach der Methode von *Varentrapp* und *Will*, die sich in Kap. XIX. bei der organischen Elementaranalyse auseinandergesetzt findet.

7) Bestimmung des Eisenoxyds und der Thonerde. Diese Bestandtheile sowie die Kalkerde, Bittererde und Alkalien können häufig nicht durch Behandeln mit Säuren in löslichen Zustand gebracht werden, indem sie Bestandtheile von Mineraltrümmern sein können, die sich in

der Ackererde finden und dem Einfluss der Säuren widerstehen. Wollte man daher die ganze Menge dieser Bestandtheile bestimmen, so wäre diess nur nach vorangegangener Aufschliessung möglich. Diese lässt sich behufs der Bestimmung des Eisenoxyds und der genannten Erden mit kohlensaurem Natron bewerkstelligen (vgl. Kap. VIII. Bestimmung und Abscheidung der alkalischen Erden). Wie es zur Bestimmung der Alkalien geschehen kann, ist unten sub 10 und bei Bestimmung der Kieselsäure sub 11 angegeben. Indessen geht ein solches Verfahren allzuweit von dem praktischen Zweck der Ackererdeuntersuchung ab, und man kann sich damit begnügen von der Kalk- und Bittererde, der Thonerde und dem Eisenoxyd nur diejenigen Bestandtheile zu bestimmen, die in Säuren löslich sind, den unlöslichen Rückstand aber als Kieselsand und unlösliche Silicate in der Zusammenstellung der Resultate aufzuführen.

Zur Bestimmung der Thonerde und des Eisenoxyd dient der auf dem Filter gebliebene Rückstand der mit Salpeter und Soda geglühten und zur Chlorbestimmung mit Wasser ausgewaschnen Erde. Diese wird vom Filter in ein Becherglas gespühlt, mit Salzsäure übergossen, und nachdem man das Glas locker mit einem convexen Glase bedeckt hat, zum Kochen erhitzt bis sich nichts mehr löst. Der Rückstand wird auf ein Filter gegeben, ausgewaschen und in dem Filtrat, das mit dem Waschwasser vereinigt worden, durch Zusatz von Ammoniak die Thonerde und das Eisenoxyd gefällt. Die weitere Behandlung des Niederschlags behufs der Trennung der beiden Basen mit Aetzkali und ihrer Bestimmung ist vorzunehmen wie Kap. IX. und X. angegeben ist.

8) Bestimmung der Kalkerde. Im Filtrat, aus welchem die Thonerde und das Eisenoxyd abgeschieden worden, wird die Kalkerde mit kleesaurem Ammoniak gefällt, und ihre Bestimmung nach Kap. VIII. vorgenommen.

9) Bestimmung der Bittererde. Diese erfolgt im Filtrat von 8 durch Fällen mittelst phosphorsauren Natrons in der Weise, wie ebenfalls Kap. VIII. angegeben ist.

10) Bestimmung der Alkalien. Es ist die Kenntniss des Alkali namentlich des Kaligehaltes in einer Ackererde allzuwichtig, und in den meisten Fällen wird sich ziemlich viel Alkali in dem in Säuren unlöslichen Theile finden, als dass die Aufschliessung umgangen werden könnte.

Man kann diese vornehmen durch inniges Mengen von 2—3 Gramm der getrockneten feingepulverten und geschlämmten Erde mit der dreifachen Menge kohlensaurem Baryt und ihrem doppelten Gewicht Chlorbaryum, Erhitzen in einem Platintiegel in längere Zeit dauernder Hellrothglühhitze, Herausschütten der erkalteten zusammengesickerten Masse in ein Becherglas, Uebergiessen mit Wasser und etwas Salzsäure, wo-

durch sich Alles lösen soll, Versetzen mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss, Filtriren, Auswaschen des Filtrirrückstandes, Eindampfen des Filtrats und der Waschwasser in einer Platinschale bis zur Trockne, Glühen und Wägen.

Der Rückstand ist in Wasser zu lösen, und falls er Bittererde enthält, diese nach Kap. VII. mit Barytwasser zuerst zu entfernen; in dem Filtrat ist die Bestimmung von Kali und Natron wie in Kap. VII. angegeben ist vorzunehmen.

11) Trennung und Bestimmung der Kieselsäure. Es wird wohl bei allen Ackererden der Fall sein, dass ein Theil der Kieselsäure sich in der Lösung befindet, die durch Uebergiessen mit Salzsäure erhalten wurde, also in der Flüssigkeit, aus welcher Thonerde, Eisenoxyd, Kalkerde und Bittererde (siehe oben 7, 8 und 9) abgeschieden worden sind. Die Bestimmung derselben hat in diesem Falle keine Schwierigkeit und geht der Bestimmung aller andern darin enthaltenen Körper voraus; sie wird in folgender Weise bewerkstelligt. Man dampft die salzsaure Lösung in einer Porzellanschale, zuerst auf einer Weingeistlampe dann auf einem Wasserbad bis zur Trockne ein, setzt dann etwas Wasser und wenig Salzsäure zu der trocknen Masse, digerirt in der Wärme und filtrirt durch ein eckiges Filter unter sorgfältigem Nachspühlen der Wände der Schale mit einer Federspuhle. Ist das Filter sorgfältig ausgewaschen, so wird es sammt dem Inhalt im Wasserbade gut getrocknet, dann im Platintiegel verbrannt und der erkaltete Rückstand abgewogen. Die letztern Operationen sind unter den Kap. I. bemerkten Vorsichtsmassregeln vorzunehmen.

Es wird aber auf diese Weise nur der geringste Theil der Kieselsäure in Lösung zu bringen sein (namentlich wenn die Erde, wie es nach obigem Verfahren geschehen soll, nicht sehr fein gepulvert, und mit starker Säure behandelt wurde); desshalb ist in den Fällen, wo es sich um Bestimmung aller Kieselsäure handelt, ein andres Verfahren einzuschlagen.

Die Zersetzung der kieselsauren Verbindungen setzt feines Pulvern und Schlämmen voraus. In Kap. VII. B. und Kap. VIII. C. sind die Methoden angegeben, durch die man die Silicate zerlegen kann. Wo es sich um Bestimmung der Kieselsäure und der damit verbundenen Basen handelt, sind gewöhnlich 2 Parthien der Substanz zu zersetzen und ein Theil der Bestandtheile in der einen der andre in der andern zu bestimmen. Zersetzt man mit Flusssäure (Kap. VII. B.), so dient die Lösung zur Bestimmung aller Basen, und die Kieselsäure wird aus dem Verlust berechnet, der zwischen der Summe der bestimmten Basen und dem anfänglichen Gewicht der Substanz stattfindet. Gut ist es aber, durch einen andern Versuch die Kieselsäure direkt zu bestimmen. Diess geschieht durch Zusammenmengen und Glühen mit kohlensaurem Natron

(§ 48) oder durch Mengen und Glühen mit kohlensaurem Baryt (§ 42, 2). Die erstere Methode mit kohlensaurem Natron lässt die Bestimmung der Alkalien in der erhaltenen Masse nicht zu. Fehlt es an einem Apparate zur Flusssäuredarstellung und sind alkalische und andre Basen zugleich vorhanden (wie es in der Ackererde wohl immer der Fall ist), so sind mit verschiedenen gewogenen Portionen der Substanz die beiden Aufschliessungsverfahren vorzunehmen, und in der mit kohlensaurem Natron aufgeschlossnen Masse alle Basen mit Ausnahme der Alkalien, in der mit kohlensaurem Baryt aufgeschlossnen die Alkalien zu bestimmen.

Zum Aufschliessen mit kohlensaurem Natron wird von letzterm 3 — 4fach das Gewicht der zu untersuchenden Substanz genommen, mit dieser in einem Platintiegel, ohne dass Verlust entstehen kann, innig gemengt, über einer gutziehenden Lampe oder einer Gasflamme, anfangs langsam, später stark bis zum Zusammensintern der Masse erhitzt, und nach dem Erkalten des Tiegels dieser sammt Inhalt in ein Becherglas mit ziemlich viel Wasser gebracht, etwas Salzsäure hinzugefügt und das Becherglas bedeckt, damit die mit der Kohlensäure aufspritzenden Wassertröpfchen nicht verloren gehen. Man erwärmt bis zum völligen Entweichen der Kohlensäure die mit Salzsäure etwas übersättigte Flüssigkeit, die klar, oder höchstens von einigen Flocken darin schwebender Kieselsäure getrübt sein soll, und nicht ein rauhes Pulver am Boden des Becherglases erkennen lassen darf. Die Flüssigkeit wird in einer Porzellanschale abgedampft und ganz damit verfahren wie oben für die saure Lösung angegeben ist, die durch direktes Behandeln der Ackererde mit Salzsäure erhalten wurde.

Zum Aufschliessen mit kohlensaurem Baryt werden 4—6 Theile des letztern auf einen Gewichtstheil der sehr fein gepulverten Ackererde genommen, gut gemengt, in einen Platintiegel gebracht und dieser in einen hessischen mit Magnesia ausgefüllten Tiegel eingesetzt, sodann sehr stark in einem *Sefström*'schen Ofen erhitzt. Der wieder erkaltete Inhalt des Tiegels wird in verdünnter Salzsäure gelöst, und mit der Lösung behufs der Ausscheidung der Kieselsäure verfahren wie in den beiden vorigen Fällen.

XVIII. Kapitel.

Farbmaterialien und gefärbte Stoffe.

A. Maler- und Anstrichfarben.

§ 97. Die hier folgende Tabelle giebt die einfachsten Hülfsmittel zur Erkennung der Anstrichfarben an die Hand. Die Proben mit Salzsäure oder Aetznatronlauge können bei den Farben wie sie im Handel vorkommen in Reagenzzylindern, bei aufgestrichnen Farben oft durch Betupfen mit der Flüssigkeit vorgenommen werden. Der Versuch der Einäscherung kann in einem Platinlöffelchen oder auf einem Platinblech, häufig ohne Hülfe des Löthrohrs, einfach über der Flamme einer Weingeistlampe vorgenommen werden. Bei flüssigen Farben ist oft nöthig, die verdünnende Flüssigkeit, Oel, Firniss, selten Weingeist, soweit möglich durch Filtration zu scheiden, und falls das noch Anhängende die Reaktion undeutlich machen sollte, der Rest mit einem Gemisch von Weingeist und Aether, bei fetten oder harzigen Firnissen, zu lösen und zu entfernen.

Die wichtige Gruppe der Schmelzfarben (Farben für Porzellan- und Glasmalerei) lässt sich aus verschiedenen Gründen auf einfache Weise nicht untersuchen. Die Untersuchungsmethoden sind schwierig: 1) wegen der beigemengten Flüsse, 2) wegen der Unauflöslichkeit der Farbe in den meisten Lösungsmitteln, 3) wegen des innigen Anhaftens an den bemalten Gegenstand (falls aufgebrannte Farben untersucht werden sollen), 4) weil es eben so sehr auf die Gewichtsverhältnisse der Mischungen ankommt als auf die Natur der Stoffe. Für den Gang der qualitativen Analyse verweisen wir auf Kap. III. Diese Schmelzfarben sind in Säuren fast unlöslich. Ihre Lösung kann daher nur durch Aufschliessung bewirkt werden. Wie diese und die Bestimmung der Kieselsäure vorzunehmen ist, ist im vorangehenden Kapitel am Schluss sub 11 nachzusehen. Die Basen können nach Massgabe der Anleitungen in Kap. VII.—XIII. bestimmt werden. Weil man zuweilen den Zweck, eine bestimmte Nüance herauszubringen, auch durch Synthese, d. i. den Versuch der Zusammensetzung einer Farbe, erreichen kann, mag es passend erscheinen, auf zwei werthvolle Abhandlungen über die Zusammensetzung der Schmelzfarben zu verweisen. Diese sind:

1) *A. Wächter* über die Bereitung von Schmelzfarben. Annal. d. Chemie und Pharmazie LXIX Seite 99—114. 2) *L. Bohlen* über Schmelzfarben. Archiv d. Pharmazie LVII Seite 276—280. Beide Abhandlungen sind in verschiedene technische Zeitschriften des Jahrs 1849 übergegangen.

Blaue Farben.

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der Farbmaterialien.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetznatronlauge.	Verhalten beim Einäschern (mit oder ohne Löthrohr).	Besondere Eigenthümlichkeiten.
1. Ultramarin.				
Schwefelnatrium und kieselsaure Thonerde. Syn. Der natürliche: Lasurstein. Das künstliche: Lasurblau, Azurblau, Outremére.	zerstört unter Schwefelwasserstoffentwicklung.	unverändert.	Die Farbe verliert an ihrem Feuer.	nicht giftig.
2. Thenards-Blau.				
Kobaltoxydul-Thonerde. Syn. Kobaltultramarin, Ultramarinblau.	unverändert.	unverändert.	unverändert.	Nur durch zufälligen Arsengehalt giftig.
3. Smalte.				
Glasmasse mit Kobaltoxydul gefärbt. Syn. Eschel, Sumpfeschel, Sächsischblau, Streublau, Königsblau oder Kaiserblau.	im Kochen grüngelb werdend.	unverändert.	unverändert.	Smalte auf Glas gerieben ritzt es, Thenardsblau aber nicht. Beinahe immer wegen Arsengehalt giftig.
4. Pariserblau und **Berlinerblau.**				
a. Pariserblau, eine Verbindung von Eisencyanür mit Eisencyanid (in verschiedenen Verhältnissen und zuweilen kaliumhaltig, je nach d. Bereitung). *b.* Berlinerblau, dasselbe verdünnt mit weissen Körpern.				nicht giftig.
Syn. Preussisches-, Sächsisches-, Louisen-, Oel-, Neu-, Wasch-, Wasser-, Hortensien-Blau. *c.* Gelöst in Oxalsäure, als Blauliquor, blaue Tinte, Waschtinktur.	Durch Kochen grün und zuletzt gelb sich lösend, im Wasser wieder blau werdend.	Entfärbt, bräunlicher Rückstand.	In der äussern Löthrohrflamme rothen Rückstand gebend.	Das Pariserblau zeigt auf dem Bruch Kupferglanz, durch Reiben oder Ritzen verschwindet er.

Blaue Farben.

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der Farbmaterialien.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetznatronlauge.	Verhalten beim Einäschern (mit oder ohne Löthrohr).	Besondere Eigenthümlichkeiten.
5. Bergblau. *a.* Natürliches: Kupferlasur, wasserhaltiges basisch kohlensaures Kupferoxyd. *b.* Künstliches: Gewöhnlich ausser diesen Bestandtheilen Kalk enthaltend. Syn. Mineralblau, Englisches-, Hamburger-, Kalk-, Kupfer-, Kassler-, Neuwieder-Blau.	Aufbrausen. Gelbgrüne Lösung.	Schwarz werdend, namentlich beim Erwärmen.	Flamme grünlich färbend. Schwarzer Rückstand.	Die salzsaure Lösung giebt durch Zusatz von Aetzammoniak (Salmiakgeist) im Ueberschuss eine tiefblaue Lösung. giftig.
6. Indigblau. Wird als Wasserfarbe nur *a.* als Indigkarmin gebraucht. Die gereinigte Lösung des Indigo in Schwefelsäure mit Kali gefällt. Ferner kommt vor: *b.* Blaue Stärkmehl-Täfelchen mit Indigo gefärbt. Syn. Neublau, Waschblau. *c.* Gelöster Indigo. Syn. Schwefelsaurer Indigo, Indigtinktur.	Betupft unverändert.	Gelbbraun durch Säure wieder gebläut.	Zerstört, und nur *a.* eine starke Asche hinterlassend.	Wasser löst *a*, *b* und *c* auf. Salpetersäure entfärbt leicht beim Erwärmen. Der Indigo des Handels, woraus die Präparate *a*, *b*. und *c*. gemacht werden, dient nicht zu Anstrichen. Er ist im Bruch matt, durch Druck (mit dem Nagel) gewinnt er Kupferglanz. Siehe Verhalten desselben auf Zeugen, und Werthbestimmung (Indigometrie) zweite und dritte Abtheilung dieses Kapitels. nicht giftig.
7. Flechtenblau. *a.* Lacmus. Gyps od. Kalk mit der blauen Farbe mehrerer Flechten imprägnirt. *b.* Tournesol. Leinwandlappen mit diesem Farbstoff getränkt. *c.* Orseille und Persio. Ein Farbebrei, aus mehrern Flechten durch Fäulniss und Urinzusatz gewonnen. Dienen übrigens nicht zu Malerarbeiten.	roth und theilweise gelöst.	unverändert, oder mehr ins Blaue gezogen.	Zerstört mit Zurücklassung der Beimischungen.	In Wasser etwas löslich. Die Lösungen nicht so tiefblau wie die des Indigo. nicht giftig.
8. Blauholzblau. Kommt auf Buntpapieren vor.	rothgelbe Flecke.	violet sich lösend.		Chlorkalklösung zerstört die Farbe.

Gelbe Farben.

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der Farbmaterialien.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetznatronlauge.	Verhalten beim Einäschern (mit oder ohne Löthrohr).	Besondere Eigenthümlichkeiten.
1. Chromgelb u. **Chromorange.** Chromsaures Bleioxyd. Sehr viele Nüancen, die meisten mit Zusatz weisser Körper. Syn. Pariser-, Leipziger-, Zwickauer-, Gothaer-, Hamburger-, Kölner-, Kaiser-, Citronen- und Neugelb.	Grüne Lösung mit weissem Bodensatz, der bei starker Verdünnung verschwindet.	Orange beim Kochen sich mit gelber Farbe lösend, oft unter weissem Rückstand.	Rothbraun schmelzbar. Auf Kohle mit Soda Bleikörner gebend.	Die Löslichkeit in Salzsäure u. Wasser kann wegen gewisser Beimengungen (Thon, Schwerspath etc.) unvollkommen sein. giftig.
2. Kasseler Gelb. Bleioxyd — Chlorblei. Syn. Mineral-, Montpellier-, Pariser-, Veroneser-, Chemisch-, Turners-Gelb.	Im Kölbchen orange, nach einiger Zeit weiss. Beim Betupfen keine Veränderung.	Im Kölbchen heller werdend, zum Theil zu einer weingelben Flüssigkeit gelöst.	Giebt einen weissen Rauch, beschlägt die Kohle gelb, lässt weiche Bleikörner.	Hat wenig Anwendung mehr. giftig.
3. Neapelgelb. Antimonsaures Bleioxyd. Syn. Neapolitanische Erde.	Im Kölbchen zuerst orange; nach einiger Zeit weiss.	Röthlichgelb.	Weisser Rauch, spröde Körner auf Kohle hinterlassend.	giftig.
4. Operment, Auripigment. Rauschgelb. Schwefelarsen. Syn. Königs-, Persisch-, Chinesisch-, Spanisch-Gelb.	unverändert.	Gelbe Lösung, mit Säuren daraus wieder ein gelber Niederschlag.	Flüchtig. Geruch des weissen (sehr giftigen) Rauches nach verbrennendem Schwefel, dabei knoblauchartig.	Löst sich in Salmiakgeist. giftig.
5. Gelber Ocker. Thon m. Eisenoxydhydrat. Syn. *Terra di Sienna*, gelbe Erde, gelbe Hausfarbe, Goldocker, Chamois, Schöngelb, Lemnische Erde.	Gelbe Lösung, weisslicher Rückstand. Betupft nur etwas heller werdend.	Bräunlich werdend.	Roth bis braunroth.	Nicht giftig. Die Lösung in Salzsäure wird durch Blutlaugensalzlösung blau.
6. Schütgelb. Abkochungen gelber wohlfeiler Pflanzen-Farbstoffe mit Alaun versetzt u. mit Schlämmkreide gefällt.	Gelbe Lösung unter Brausen.	Bräunlich im Kölbchen.	Verkohlt; nach dem Verbrennen der Kohle weisse Asche lassend, die das feuchte Curcumapapier röthet.	nicht giftig.

Gelbe Farben.

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der Farbmaterialien.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetznatronlauge.	Verhalten beim Einäschern (mit oder ohne Löthrohr).	Besondere Eigenthümlichkeiten.
7. Gummigutt. Ein Gummiharz. Syn. Gutti, Cambogium.	unverändert.	Malagafarbne Lösung.	Schmilzt; ist brennbar.	Emulsionartig, löslich in Wasser, in Weingeist und Aether.
8. Ultramaringelb. Chromsaurer Baryt. Syn. Gelbin.	Löslich. Die Lösung giebt einen weissen Niederschlag mit Schwefelsäure.	unverändert.	Wenig verändert. In der Reduktionsflamme grün werdend.	schwach giftig. Selten im Gebrauch. giftig.
9. Massicot. Bleioxyd.	Weisslich.	Im Kochen zum Theil gelöst.	Bleikörner gebend.	giftig.
10. Purrée. Syn. Indischgelb. *Jeaune indien.*	Wird blassgelb, braust auf.	Wird dunkler gelb, u. färbt die alkalische Flüssigkeit.	Zerstört unter Zurücklassung weisser lockrer Asche (Bittererde).	nicht giftig.

Grüne Farben.

1. Grüner Ultramarin. Aehnlich dem blauen Ultramarin zusammengesetzt. Rinmanns Grün.	Zerstört unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.	unverändert.	Wird oberflächlich bei starker Hitze u. Luftzutritt rothbraun, das übrige nicht leicht verändert.	nicht giftig.
2. Grüne Kupferfarben. *a.* Bremergrün. (Lockere grünblaue Stücke.) Kupferoxydhydrat, oft mit Gyps vermischt. *b.* Braunschweiger Grün und Berggrün, ähnlich dem Bremergrün; lebhafter und gemengt mit schweren Körpern. *c.* Grünspan. Basisch essigsaures Kupferoxyd.	Gelbgrünliche Lösung, *a* u. *b* weisser Rückstand.	Durch Kochen schwarz.	Färbt d. Rand der Flamme grünlich; wird schwarz, mit Soda auf Kohle Kupferflimmer gebend.	Salmiakgeist zur salzsauren Lösung im Ueberschuss gesetzt, färbt diese tiefblau. Grünspan stösst Essigdämpfe beim Erwärmen und Kochen mit Salzsäure aus. giftig.
3. Arsenikkupferfarben. *a.* Schwedisch Grün. Arsenigsaures Kupferoxyd. Syn. Scheelesches Grün, Mineralgrün.	Gelbgrüne Lösung.	Wird bläulich, in der Wärme roth bis orangeroth oder gelb.	Wird schwarz; schmilzt (nicht wenn es mit fremden unschmelzba-	

Grüne Farben.

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der Farbmaterialien.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetznatronlauge.	Verhalten beim Einäschern (mit oder ohne Löthrohr).	Besondere Eigenthümlichkeiten.
b. Schweinfurter Grün oder Englisch Grün. Arsenig-essigsaures Kupferoxyd. Syn. Original-, Patent-, Kaiser-, Kassler-, Pariser-, Wiener-, Leipziger-, Schweizer-, Würzburger-, Papagay-, Mitis-, Neu-, Pikel-, Berg-, Mai-, Moos-, Schön-, Neuwieder-Grün. Zuweilen mit Chromgelb, als: Basler-, Kassler-, Neuwieder-Grün.			ren Stoffen gemengt worden). Stösst weissen knoblauchartig riechenden Rauch aus. Der Saum der Flamme färbt sich grün.	Sehr giftig. In den *Marsh*'schen Apparat (s. arsenige Säure Kap. VI.) gebracht giebt sich die dort beschriebene Erscheinung kund.
4. Grünerde. Kieselsaures Eisenoxyd-Oxydul mit Kali u. Bittererde. Syn. Steingrün, cyprische, tyroler, böhmische, veroneser Erde, französisches Grün.	Bräunlichgelb gelöst bei Erwärmung.	Etwas dunkler.	Braunroth.	nicht giftig.
5. Grüner Zinnober. Berlinerblau u. Chromgelb. Syn. Oelgrün, Chromgrün, Neapelgrün, Laubgrün etc.	Wird blaugrün unter Bildung einer Lösung, die, wenn die Salzsäure concentrirt war, weisse Krystalle absetzt.	Wird gelb.	Brauner oder braungelber Rückstand nach dem Verkohlen.	wenig giftig.
6. Saftgrün. Thonerdelack des Kreuzbeeren-Extractes. Syn. Blasengrün, Kreuzbeerengrün, Seegrün, Chemischgrün.	Wird rothbraun.	Bräunlichgrün.	Weisse Asche.	Wenig mehr gebraucht, zumal nicht als Malerfarbe. nicht giftig.
7. Rinmanns Grün. Kobaltoxydul-Zinkoxyd.	unverändert.	unverändert.	unverändert.	Wenig giftig, wenn nicht arsenhaltig.
8. Guignets Grün. Chromoxyd.	Grüne Lösung.	unverändert.	unverändert.	nicht giftig.
9. Borsaures Kupferoxyd.	Gelbgrüne Lösung.	Klare Lösung, schwarzer Rückstand.	Schmilzt, bleibt grün.	giftig.

Grüne Farben.

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der Farbmaterialien.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetznatronlauge.	Verhalten beim Einäschern (mit oder ohne Löthrohr).	Besondere Eigenthümlichkeiten.
10. Quercitron- u. Gelbholzgrün. Die organischen gelben Farbstofflösungen mit Kupfervitriol und Aetznatron niedergeschlagen.	Braungrüne, trübliche Lösung.	Gelbe Lösung, schwarzer Rückstand.	Verbrennt mit Hinterlassung schwarzer Asche; mit Soda auf Kohle Kupferflimmer.	giftig.

Obsolet ist phosphorsaures Kupferoxyd, das früher grüner Ultramarin hiess.

Rothe Farben.

1. Zinnober. Schwefel-Quecksilber. Syn. Chinesisch-, Vermillon-, Patent-, Pariser-Roth.	unverändert.	Im Kochen gelblich.	Verflüchtigt sich und giebt Geruch nach schwefliger Säure.	Betupft mit einer Lösung von salpetersaurem Silberoxydammoniak wird er, sowie die damit angestrichenen Gegenstände, dunkelbraun bis schwarz. wenig giftig.
2. Mennige. Bleioxyduloxyd. Syn. Minium, Bleiroth.	Wird weiss unter Chlorentwicklung.	wenig verändert.	Auf Kohle vor dem Löthrohr giebt es Bleikörner.	Mit Salpetersäure wird sie stark braun. giftig.
3. Chromroth. Basisch chromsaures Bleioxyd.	Verhält sich ganz wie Chromgelb.			
4. Englischroth (oft bräunlich). Eisenoxyd oft mit Thon gemengt. Syn. Rothe Erde, *Caput mortuum*, Blutstein, Polirroth, Nürnbergerroth, Neapelroth, gebrannter Ocker, Steinroth, rother Bolus.	Langsam gelb sich lösend.	unverändert.	Rothbraun, selten schwarzbraun	nicht giftig.
5. Karmin. Cochenilleroth mit wenig Alaunerde.	Löst sich gelblich.	Violette Lösung.	Verbrennt mit Hinterlassung von sehr wenig weisser Asche.	Muss sich in Aetzammoniak (Salmiakgeist) vollständig lösen. nicht giftig.

Rothe Farben.

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der Farbmaterialien.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetznatronlauge.	Verhalten beim Einäschern (mit oder ohne Löthrohr).	Besondere Eigenthümlichkeiten.
6. Rothe Lackfarben. (Absud mit Alaun versetzt u. mit Soda gefällt oder umgekehrt.) *a.* aus Cochenille, *b.* aus dem Farbstoff des Gummilack, *c.* aus Krapp, *d.* aus Rothholz. Syn. Kugel-, Wiener-, Florentiner-, Venetianer-Lack. Scharlach-, Carmoisin-, Neuroth. Aehnlich verhalten sich die mit Rothholz gefärbten Buntpapiere.	Lösen sich trüb; gelb.	Violetrothe Lösung.	Hinterlassen alle ziemlich viel weisse Asche.	Lack-dye in Masse ziemlich hart und von Chlorkalklösung schwerer angreifbar als die andern.

Schwarze und braune Farben.

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der Farbmaterialien.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetznatronlauge.	Verhalten beim Einäschern (mit oder ohne Löthrohr).	Besondere Eigenthümlichkeiten.
1. Umbra. Thon mit Eisenoxydhydrat und Manganoxydhydrat. Syn. Türkische, cyprische, sicilianische Umbra.	Gelbe Lösung, nicht ganz vollständig.	Etwas dunkler.	Braunroth.	nicht giftig.
2. Kölnische Umbra. Erdige Braunkohle. Syn. Kesselbraun, Spanischbraun, Van Dyks Braun, Eisenacher Braun. Es gehören daher verschiedene künstliche, humusartige Substanzen.	unverändert.	Braunschwarze theilweise Lösung.	Verbrennt ziemlich leicht u. in der Regel mit sehr wenig Asche.	nicht giftig.
3. Wad. Manganoxyd und Superoxydhydrat. Syn. Manganbraun, mineralischer Bister.	Unter Chlorentwicklung gelöst.	unverändert.	wird schwarz.	Giebt mit Borax geschmolzen eine violette Perle. nicht giftig.
4. Russ. Vegetabilische Kohle. Syn. Kienruss, Lampen-, Frankfurter-, Reben-, Hefen-, Oel-, Drucker-, Lackirschwarz.	unverändert.	unverändert.	Verbrennt ohne Rückstand.	nicht giftig.

Schwarze und braune Farben.

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der Farbmaterialien.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetznatronlauge.	Verhalten beim Einäschern (mit oder ohne Löthrohr).	Besondere Eigenthümlichkeiten.
5. Beinschwarz. Knochenkohle. Syn. Gebranntes Elfenbein oder Hirschhorn, Stiefelwichsschwarz.	Braust etwas.	unverändert.	Hinterlässt viel weisse Asche.	nicht giftig.
6. Graphit. Mineralischer Kohlenstoff. Syn. Reissblei, Ofenschwarz, Eisenschwärze, Wasserblei.	unverändert.	unverändert.	Wenig verändert; vor dem Löthrohr schwer zu verbrennen; wenig rothen Rückstand lassend.	nicht giftig.

Weisse Farben.

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der Farbmaterialien.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetznatronlauge.	Verhalten beim Einäschern (mit oder ohne Löthrohr).	Besondere Eigenthümlichkeiten.
1. Bleiweiss. Kohlensaures Bleioxyd mit Oxydhydrat. Syn. Cremserweiss, Schieferweiss, Malerweiss, Silberweiss (zuweilen Perlweiss).	Löslich unter Brausen; Absetzen kleiner Krystalle in d. concentrirten Lösung.	Aufgelöst, bei schlechten Sorten weisser Rückstand, oft 75 % von Schwerspath, Kreide, Thon oder Gyps.	Gelbwerdend, Bleikörner liefernd.	Soll sich ganz in verdünnter Salpetersäure lösen; ein Rückstand ist Verfälschung, wozu vielfach Schwerspath dient. giftig.
2. Zinkweiss. Zinkoxyd.	Löslich ohne Brausen.	Löslich ohne Rückstand.	Wird nur vorübergehend schwach gelb, beim Erkalten wieder weiss.	Giebt mit salpetersaurer Kobaltlösung befeuchtet vor dem Löthrohr eine grüne Masse. etwas giftig.
3. Kreide. Kohlensaure Kalkerde. Syn. Schlämmkreide, Wienerkalk, Bologneserkalk, *Blanc de Troyes, de Meudon*, Marmorweiss.	Ohne Rückstand löslich in verdünnter Säure ohne Erwärmung mit starkem Brausen.	unverändert.	Dem Ansehen nach unverändert; d. Rückstand, auf ein feuchtes Curcumapapier gelegt, bräunt es.	nicht giftig.
4. Knochenasche. Syn. Präparirtes Hirschhorn.	Löslich nur in der Wärme ohne Rückstand nur im Anfang brausend.	unverändert.	wie oben.	nicht giftig.

Weisse Farben.

Namen, Synonyme und Zusammensetzung der Farbmaterialien.	Verhalten gegen Salzsäure.	Verhalten gegen Aetznatronlauge.	Verhalten beim Einäschern (mit oder ohne Löthrohr).	Besondere Eigenthümlichkeiten.
5. Schwerspath. Schwefelsaure Baryterde. *a.* Natürlicher gepulvert. Syn. Mineralweiss, Neuweiss, Bleiweisssurrogat. *b.* Künstlicher. Syn. *Blanc fixe*, Permanentweiss.	unverändert.	unverändert.	Mit etwas Kohlenpulver erhitzt ein graugelbes, beim Befeuchten mit Salzsäure nach Schwefelwasserstoff riechendes Pulver gebend.	Sehr schwer. nicht giftig.
6. Gyps. Schwefelsaure Kalkerde und Wasser. Syn. Fraueneis, Marienglas, Alabaster.	unverändert.	unverändert.	Giebt im Kölbchen erhitzt Wassertropfen.	Löst sich etwas in Wasser auf durch Schütteln. Die Lösung trübt sich durch Lösung von salpeters. Baryt. nicht giftig.
7. Thon und **Talk.**	unverändert.	unverändert.	wenig verändert.	Thon mit Kobaltlösung befeuchtet, wird beim Erhizzen blau. Talk fühlt sich fettig an, ist blätterig. nicht giftig.

Metall-Farben.

1. Blattgold. *a.* Echtes. *b.* Unechtes, Kupfer und Zink.	*a.* Keine Veränderung. *b.* Auflösung. Kupferrother Rückstand.	*a.* unveränd. *b.* unveränd.	*a.* Goldkorn. *b.* läuft an, schwarzer Rückstand.	—
2. Blattsilber. *a.* Echtes. *b.* Unechtes. Zink und Zinn.	*a.* unveränd. *b.* aufgelöst.	*a.* unveränd. *b.* allmälig schwarz werdend.	*a.* Silberkorn. *b.* giebt weissen Anflug, der, noch heiss, gelb erscheint.	—
3. Bronzen. *a.* Zerriebenes Blattgold u. Silber echt. *b.* Zerriebenes Blattgold u. Silber unecht.	*a.* *b.* } wie oben 1 u. 2.	—	—	—
c. Musivgold. Schwefelzinn. Syn. Muschelgold, Maler-	wird röthlich.	wird nach einiger Zeit dunkler.	Giebt Schwefelgeruch, gräulich weisser Rückstand.	

B. Untersuchung der auf Zeugen befestigten Farben.

§ 98. Die Mannigfaltigkeit des Verhaltens der Farben, welche auf die Zeugfasern befestigt vorkommen, ist so gross, dass eine tabellarische Zusammenstellung, welche Alles, was bei Beurtheilung einer solchen Farbe zu beachten ist, enthielte, man darf sagen eine Unmöglichkeit ist. Wer eine solche Prüfung vorzunehmen hat, wird sich in vielen Fällen zuerst die Frage zu stellen haben: welches ist die Natur der Faser, worauf die Farbe sitzt, da aus chemischen wie ökonomischen Ursachen Farben, die auf einer Art Faser vorkommen, selten oder gar nie sich auf der andern finden. In zweifelhaften Fällen wäre zuerst zu erforschen, woraus die Faden, welche gefärbt oder bedruckt sind, bestehen; darüber giebt das Kap. XXXIII. die nöthigen Anweisungen.

Bei dem Einäschern des Zeugs, d. h. dem Verbrennen auf einem Platinblech, bis nur Unverbrennbares zurückbleibt, ein Versuch der namentlich bestimmt ist, die Natur des Beitzmittels zu erfahren, hat man zunächst auf das Verhalten der Wolle und Seide zum Unterschied von Lein oder Baumwolle zu achten; letztere geben eine viel lockerere Asche als erstere.

In der unten folgenden Tabelle bedarf nur die Spalte, welche das Verhalten der Zeuge beim Verbrennen angiebt, näherer Erläuterung. Zuerst ergiebt sich bei nur einiger Uebung bald aus dem blossen Ansehen, ob das verbrannte Zeugstück Beitze enthält oder nicht. Im erstern Fall ist die Asche voluminöser und schwerer, oft bleibt eine Art Gerippe, das die Faden deutlich erkennen lässt, während die Asche ungebeitzter Fasern sehr wenig beträgt, leicht, locker ist, und oft zu einem kaum bemerkbaren Fleck auf dem Platinblech zusammenschmilzt, der gewöhnlich hinreicht, um nach dem Befeuchten mit Wasser auf einem Streifen gelben Curcumapapiers eine rothbraune Färbung zu bewirken. Die mineralischen Bestandtheile, welche erst zum Zweck des Färbens auf die Faser gebracht wurden und im Aschenrückstand bleiben, sind:

1) Alaunerde, 2) Eisenoxyd, 3) Zinnoxyd; diese am häufigsten — ferner 4) Bleioxyd, 5) Kupferoxyd, 6) Chromoxyd, 7) Mangan. Zuweilen finden sich 2 dieser Körper gleichzeitig; auch Kalkerde von Kreidebädern, Chlorkalkpassagen u. s. w. kann an den Fasern haften.

Man kann den Aschenrückstand auf Thonerde und auf Eisenoxyd prüfen nach Kap. III. Neben dem Eisenoxyd wird Thonerde angedeutet, wenn die Asche nicht tiefrothbraun, sondern mehr gelblich gefärbt ist.

Ueber die Scheidung von Thonerde und Eisenoxyd, die Erkennung des Zinnoxyd, Bleioxyd, Kupferoxyd, Chromoxyd, Arsen, Mangan und Kalkerde ist ebenfalls in Kap. III. die Anweisung gegeben.

Von grosser, häufig entscheidender Wichtigkeit ist der Umstand, ob die Farbe durch Färbung oder Druck befestigt worden, und in letzterm Falle, welches die neben ihr vorkommenden Farben sind, weil, was jedem Praktiker hinlänglich bekannt ist, das Vorkommen einer Farbe oft das gleichzeitige einer andern ausschliesst. Bei Einäscherungsversuchen mit bedruckten Stoffen sind die zu untersuchenden Stellen herauszuschneiden, und jede Beimengung anders gefärbten Zeugs zu vermeiden.

Erkennungsmittel der auf Zeugen befestigten Farben.

Blaue Farben.

Namen des Farbstoffs.	Verbrennen des Zeugs auf Platinblech.	Befeuchten des Zeugs mit Citronsaft oder verdünnter Salzsäure.	Einlegen in Aetznatron.	Einlegen in Chlorkalklösung.	Besondere Bemerkungen.
1. Blau aus Indigo. (Küpenblau, Englischblau, Sächsischblau.)	Es bleibt wenig, nur die Asche des Zeugs, weiss, locker, zurück. (Zuweilen eine etwas Zinnoxyd haltende Asche. Kalkspuren deuten auf Küpenblau.)	Die Farbe bleibt unverändert.	Die Farbe bleibt unverändert. (Sächsischblau, [schwefelsaurer Indigo] giebt an das Natron viel Farbe ab.)	Entfärbt.	Auf Wolle, Baumwolle, Seide und Leinwand kommt Indigoblau vor. Das Küpenblau ist viel ächter als das sog. Sächsischblau, welches bei Wolle- u. Seidefärberei vielfach vorkommt und den Laugen nicht gut widersteht.
2. Berlinerblau. (Chemischblau, Louisenblau.)	Es bleibt ein röthlicher Rückstand, sich als Eisenoxyd vor dem Löthrohr ausweisend.	Unverändert.	Farbe verschwindet und wird zuletzt gelblich.	Unverändert. Wird eher etwas dunkler u. lebhafter.	Kommt vor auf Seide, Wolle und Baumwolle, ist nicht seifenächt, aber solid gegen Säuren und Licht.
3. Blau aus Campecheholz, Holzblau.	Der Rückstand ist weisslich oder graulich. Beim Verbrennen erscheinen die Ränder der Flamme grün. Die Asche enthält Thonerde, oder Thonerde und Kupferoxyd.	Rothe oder orangerothe Flecken. In Salzsäure eingelegt, wird diese rothblau.	Färbt vorübergehend tiefer-, reiner-blau.	Entfärbt.	Gilt als wenig ächte Farbe, kommt selten allein mehr mit Indigoblau auf Wolle, Seide und Baumwolle vor. Auf erstere zuweilen als „Aufsatz," d. h. Küpenblau überfärbend. Verdünnte Salzsäure entzieht das Blauholzblau, färbt sich mit solcher Wolle und lässt das Indigoblau zurück.
4. Ultramarin.	Der Rückstand ist blau, unverändert.	Farbe verschwindet unter Ausstossen von Schwefelwasserstoffgeruch.	Unverändert.	Ohne grosse Veränderung.	Ist nur Druckfarbe und an der Nüance leicht zu erkennen.

Gelbe Farben.

Namen des Farbstoffs.	Verbrennen des Zeugs auf Platinblech.	Kochen in Seifenwasser von 1/2 Proz. Seifegehalt.	Befeuchten mit starker Potaschelösung.	Befeuchten mit Zinnsalz, starker Salzsäure und Wasser zu gleichen Theilen.	Einlegen in Aetzammoniak.	Besondere Eigenthümlichkeiten.
Quercitrongelb (*Quercus tinctoria*).	Asche zeigt Alaunerdegehalt.	Das Wasser färbt sich, ohne viel der Farbe zu schaden.	Bräunliche Flecke, durch Essig weissgrün werdend.	Zieht die Farbe ins Schwefelgelbe.	Erscheint feucht bräunlich; nach dem Trocknen keine Veränderung.	Eine ziemlich solide Farbe für Wolle, wenig für Seide, aber für Baumwolle und Lein gebraucht, färbt nur die gebeitzten Stellen.
Beerengelb (Gelb von persischen Beeren, *Rhamnus infectoria*).	Asche vor dem Löthrohr mit Alaunerdegehalt, zuweilen (bei Orange) Zinn.	Das Wasser färbt sich wenig, ohne das Zeug merklich zu entfärben.	Braungelbe Flecke, durch Essig grüngelb werdend.	Orangegelbe Flecke.	Verändert den Ton wenig, löst etwas auf.	Dient nur in der Zeugdrukkerei. *Runge* giebt sie als eine sehr solide Farbe an (vielleicht beim Färben, was er versuchte); Andere halten sie für ganz wenig dauerhaft. Das Gelb (mit Alaun befestigt) ist solider als das Orange (mit Zinnbeitze befestigt).
Gelbholzgelb (*Morus tinctoria*).	Asche mit Alaunerdegehalt.	Wird beinahe ganz entfärbt.	Etwas dunklergelb, durch Essigsäure die ursprüngliche Farbe herstellbar.	Färbt schwefelgelb, entzieht etwas Farbstoff.	Dunkelorangefarben, mitunter Gelbfärbung der Flüssigkeit.	Unächte Farbe, mehr auf Wolle als Baumwolle vorkommend, — wird mit Salpetersäure roth.
Waugelb (*Reseda luteola*).	Asche mit Alaunerdegehalt (zuweilen Kupfer- oder Zinnspuren).					Dient für Wolle, Seide, Baumwolle und Lein. Ziemlich ächt, färbt etwas die ungebeitzte Leinwand.

Gelbe Farben.

Namen des Farbstoffs.	Verbrennen des Zeugs auf Platinblech.	Kochen in Seifenwasser von $^1/_2$ Proz. Seifegehalt.	Befeuchten mit starker Potaschelösung.	Befeuchten mit Zinnsalz, starker Salzsäure und Wasser zu gleichen Theilen.	Einlegen in Aetzammoniak.	Besondere Eigenthümlichkeiten.
Chromgelb und Chromorange, chromsaures Bleioxyd.	Bei hinreichendem Luftzutritt gelb, sonst rothbrauner Rückstand; schmelzbar; mit Soda auf Kohle Bleikörner gebend.	Verliert den gelben Ton, geht etwas in Orange über.	Weisse Flecke mit orangefarbenem Rand.	Weisse Flecke mit oft grünlichem Rand.	Das Chromgelb wird orange; löst sich zum Theil auf.	Auf Wolle, Seide, Lein und Baumwolle. Aechte Farbe.
Opermentgelb (Schwefelarsen).	Verflüchtigt mit Rauch, der nach schwefliger Säure u. Knoblauch riecht.		Löst sich zum Theil.		Löst sich zum Theil.	Früher mehr gebraucht als jetzt auf Wolle, Seide und Baumwolle.
Rostgelb (Eisenoxydhydrat), Nanking.	Rothe Asche Eisenoxyd anzeigend.	Wird eher etwas lebhafter in der Nüance.	Etwas dunkler.	Weisse Flecke, nach dem Auswaschen der Stelle bleibend.	Unverändert.	Salzsäure und Blutlaugensalz darauf gebracht färben es blau.
Curcumagelb.		Wird bräunlich und durch schwache Säuren hergestellt.	Wird braun, durch schwache Säuren herstellbar.		Braune Färbung.	Dient nur mit andern Farbstoffen in Verbindung, z. B. Wau, Cochenille etc., ist sehr unächt; meist für Seide und Wolle.
Orleans (*Rocou*, *Bixa orellora*) zeichnet sich dadurch aus, dass es durch konzentrirte Schwefelsäure grünblau wird.						Häufiger auf Seide als auf Baumwolle.

Pikrinsäure (Welters Bitter) wird in neuerer Zeit zum Gelbfärben nur für Seide gebraucht, die Farbe hat vielen Glanz, widersteht aber weder verdünnten Säuren, noch Alkalien, die den Farbstoff schnell zerstören oder wegnehmen.

Rothe Farben.

Namen des Farbstoffs.	Verbrennen auf Platinblech.	Kochen in Seifenwasser von 1/2 Proz. Seifegehalt.	Befeuchten mit starker Potaschelösung.	Einlegen in Aetzammoniak.	Befeuchten mit Citronensaft.	Befeuchten mit einer Lösung von gleichen Theilen Zinnsalz, starker Salzsäure und Wasser.	Anmerkungen.
Cochenilleroth (Amaranth). (Sehr ähnlich ihm verhält sich das in der Wollefärberei gebrauchte Roth des Lack-Dye u. das jetzt seltnere des Kermes.)	Es bleibt eine Asche, die entweder Zinnoxyd, oder Alaunerde, oder Alaunerde und Zinnoxyd enthält.	Die Farbe verliert an Tiefe, die Lösung färbt sich dunkelroth.	Braune Flecke, durch Essig wieder verschwindend.	Macht die Farbe blass, etwas davon lösend.	Gelbe Flecke, durch Ammoniak nicht ganz verschwindend.	Die Farbe wird theilweise weggenommen.	Auf Wolle, Seide u. Baumwolle. Auf Baumwolle weder gegen Licht noch Seife ächt.[1])
Fernambukroth (Holzroth).	Es bleibt eine Asche, die Alaunerde u. Zinnoxyd in geringerer Quantität enthält.	Die Farbe verliert, die Lösung färbt sich dunkelblauroth.	Purpurne Flecke, durch Essig verschwindend.	Nüancirt ins Blaurothe.	Gelbrothe Flecke, durch Ammoniak verschwindend.	Purpurrothe Flecke.	Auf Wolle, Baumwolle und Seide gefärbt und gedruckt, verliert sehr durch Luft, Licht u. Seife.
Krapproth (die verschiedenen Arten: Türkischroth, gewöhnlich Krapproth, Applikationsroth u. s. w.).	Hinterlässt alaunerdehaltige Asche.	Wird lebhafter; in heisser Seife nach längerer Zeit heller.	Macht das mit Seife behandelte Zeug wenig dunkler.	Keine Veränderung.	Keine Veränderung.	Keine Veränderung.	Auf Wolle, Baumwolle u. Leinwand das ächteste Roth.[2])
Safflorroth.	Die Asche verräth keine Beitzmittel.	Löst sich, ist gegen Licht eine der wenigst ächten unter den rothen Farben.					Auf Seide, seltener auf Baumwolle.
Murexid.	Asche gewöhnlich gelb, bei stärkerer Erhitzung schmelzend.			Wenig verändert.	Blassroth bis entfärbt. Die Flüssigkeit färbt sich kirschroth.	Wird schnell zerstört.	Die gelbe schmelzbare Asche tritt nur ein bei Anwendung von Bleibeitze.
Anilinroth. — Fuchsine, Roseïn.	Lässt keine Beitzbasis erkennen.	Hält sich ziemlich gut.		Unverändert.	Unverändert.	Wenig verändert.	Im Sonnenlicht wenig haltbar.

1) Zu Cochenilleroth gehört auch das Amaranth u. Rosa auf Baumwolle, das mit Zinnsalz u. Salzsäure zuerst scharlach- oder gelblichroth wird, bevor es weggeht. Die Amaranth u. Rosa lassen nach dem Behandeln mit Seife (bei 100°) ein ganz helles Lila (von Amaranth u. Rosa aus Fernambuk durch Verhalten gegen Zinnsalz, Potasche etc. zu unterscheiden).

2) Türkischroth ist leicht an der Nüance zu erkennen, auch daran, dass es gegen alle angeführten Reaktionen unempfindlicher ist als alle andern rothen Farben. Unächtes, mit Fernambuk gefärbtes Türkischroth ist leicht in Chlorkalklösung zu erkennen, wo es erst braun, dann erst nach längerer Zeit zerstört wird.

Krapproth mit Rosa ist immer ächt, weil es, auch durch Applikation (Colorine etc.) gemacht, immer zur Belebung u. Befestigung 1—2 Seifenbäder bekommt und sich desshalb anders verhält gegen Seife, als Garancineroth, welch letzteres in der Seife etwas verläuft, bläulicher wird u. auch das Bad mehr färbt, auch in Citronensaft einen etwas gelblichen Stich annimmt.

Grüne Farben.

Namen des Farbstoffs.	Verbrennen auf Platinblech.	Betupfen mit Chlorkalklösung.	Befeuchten mit Aetzkali.	Befeuchten mit Citronensaft.	Anmerkungen.
Arsenigsaures Kupferoxyd (schwedisches, Scheel'sches Grün).	Starker giftiger Rauch, nach Knoblauch riechend; Rückstand kupferhaltig.	Unverändert.	Durch Einlegen in Aetznatronlauge und Erhitzen schwarz werdend.	Unverändert.	Gewöhnlich nur Zeugdruckfarbe und da selten.
Chromoxydgrün. (Guignet's Grün.)	Asche grün; Chromoxyd enthaltend.	Unverändert.	Unverändert.	Unverändert.	Nur Zeugdruckfarbe.
Chromgrün, Gelb und Blau (Chromgelb u. Berlinerblau).	Asche roth, rothgelb, gelb, darin Blei nachweisbar.	Unverändert.	Wird gelb (durch Zerstörung des Blau).	Unverändert.	Wird durch Befeuchten mit Salzsäure u. Zinnsalz blau, weil das Gelb zerstört wird.
Indigoblau mit Pflanzengelb: a. Küpenblau. b. Abgezogener Indigo.	Asche mit Alaunerdegehalt.	Die Farbe verschwindet (das Indigoblau verschwindet, nicht herstellbar durch Ammoniak).	a. Wird vorübergehend olivefarben. b. In Aetznatron eingelegt giebt es viel Blau ab.	Wird heller.	
Berlinerblau mit Pflanzengelb.	Röthliche Asche, eisenoxydhaltig.	Wird blau (durch Zerstörung des Gelb).	Wird gelb.	Etwas heller.	Als Dampfgrün vorkommend, in der Färberei seltener.
Holzblau mit Pflanzengelb.	Asche mit Alaunerde und oft Kupferoxydgehalt.	Wird entfärbt.	Wird dunkler.	Wird rothgelb; aber durch Ammoniak beinahe ganz hergestellt.	*Runge* macht auf diese in der Praxis wenig gekannte Farbe aufmerksam.
Chromgelb und Indigoblau.	Asche gelb, und Blei darin nachweisbar.	Entfärbt das Blau, lässt Gelb zurück.	Wird blau (durch Lösung des Chromgelb).	Unverändert.	Salzsäure und Zinnsalz machen es zuerst blau, und nach und nach zieht das Blau in Hellblau über und verschwindet endlich bei wiederholtem Auftupfen fast ganz.
Chinesisch Grün. Lo-Kao.	Kein Rückstand von Beitze.	Nicht ganz leicht zerstörbar.	Unverändert.	Unverändert.	Bei uns nur auf Seide vorkommend.

Violette Farben.

Namen des Farbstoffs.	Verbrennen auf Platinblech.	Befeuchten mit Chlorkalk.	Befeuchten mit Citronensaft.	Kochen in Seifenlösung von $^1/_2$ Proz. Seifegehalt.	Befeuchten mit Potaschelösung.	Besondere Eigenthümlichkeiten.
Krappviolet.	Die Asche ist eisenhaltig.	Wird Nanking-gelb (die ausgewaschene Stelle färbt sich im Quercitronbade olive).	Gelbe Flecke, die Ammoniak tilgt.	Verliert nicht viel; wird bläulichter.	Violette Flecke, in Wasser verschwindend.	Das ächteste Violet.
Alkannaviolet. (Pourpre français.)	Die Asche enthält selten Alaunerde, oder gar nichts bei hellem Lila, und dann weniger solid.	Verändert sich wenig.		Zieht die Farbe mehr ins Lila.	Blaue Flecke, durch Essig wieder zu tilgen.	Obschon gegen Luft, Seife, Säuren, ja Alkalien sogar ächt, widersteht es doch nicht dem Lichte.
Violet mit Blauholz.	Die Asche enthält Alaunerde.	Erzeugt Nankinggelb.	Hochrothe Flecke, die Ammoniak wegnimmt.	Die Farbe wird etwas erhöht.	Braune Flecke, durch Essig zu tilgen.	Ziemlich ächt gegen Licht.

Andere durch Blau und Roth erzeugte Violette müssen so geprüft werden, dass man sich bemüht, jede der Farben für sich zu erkennen. Krapproth als Unterlage und Küpenblau, Dampfblau, oder auch ein leichtes Blauholzviolet darüber, welche 3 Farben leicht zu unterscheiden sind, kommt im Zeugdruck vor. In der Wolle- und Seidefärberei finden sich Indigo (Indigpurpur) und Orseille vielfach neben einander.

Braune Farben.

Namen des Farbstoffs.	Verbrennen auf Platinblech.	Befeuchten mit Chlorkalk.	Befeuchten mit Zinnchlorür u. Salzsäure.	Befeuchten mit Citronensaft.	Besondere Eigenthümlichkeiten.
Catechubraun.	Die Asche ist grün, enthält Chromoxyd, u. fast immer Kupferoxyd, zuweilen Manganoxyd oder Eisenoxyd.	Widersteht ziemlich gut; ist die Entfärbung eingetreten, so bleibt die Basis der Beitze zurück.	Wird matt, ohne den Farbenton zu verwandeln.	Wenig Veränderung, zuweilen etwas heller werdend.	Ist zu den soliden Farben zu rechnen, hält sich gegen Seife.
Manganbister.	Die Asche enthält Manganoxyd.	Nicht verändert.	Wird zerstört.	Verschwindet.	
Krappbraun.	Die Asche enthält Eisenoxyd und Alaunerde.	Rosafarbene Flecke.	Wird gelbroth, fast orange.	Hellbraune Flecke, in Ammoniak zu tilgen.	Namentlich auf Baumwolle u. Leinwand zu finden.
Holzbraun, aus verschiedenen Farbehölzern mittelst Eisenbeitze.	Die Asche enthält Eisenoxyd. Bei Applikationsfarben auch Kupfer- u. Zinnoxyd.	Rostfarbene Flecke.	Verschwindet.	Verschieden, je nach dem Farbholz oder dem Gemenge der Farbhölzer, die dienten.	
Braun aus Blau, Gelb und Roth auf Wolle.					
a. Unterlage von Indigo. b. Unterlage von Berlinerblau.	die sich beide (siehe Blau) leicht erkennen lassen; je nach der Nüance werden sie ausgefärbt in Rothholz, gerbstoffhaltigen Substanzen, und gelben Farbstoffen.				

Schwarze und graue Farben.

(Letztere gewöhnlich nur aus mehr verdünnten Beitzen und Farblösungen erzeugt.)

Namen des Farbstoffs.	Verbrennen auf Platinblech.	Befeuchten mit Chlorkalk.	Befeuchten mit Zinnsalz und Salzsäure.	Befeuchten mit Citronensaft.	Kochen in Seifenlösung von ½ Proz. Seifegehalt.	Besondere Eigenthümlichkeiten.
Schwarz mit Blauholz und Eisenbeitzen.	*Asche eisenoxydhaltig, oft auch etwas Alaunerde und Kupferoxyd.	*Wird entfärbt, aber sehr langsam.	Violette Färbung.	Kaum bemerkbare Flecke, durch Ammoniak zu tilgen.	Wenig veränderlich.	Befeuchtet man ein so gefärbtes Zeugstück mit Salzsäure, so wischt sich die Farbe kirschroth an einem weissen Papierstreif ab.
Schwarz oder Grau mit Galläpfeln und Eisenbeitzen.	Asche enthält Eisenoxyd.	Weisse Flecke.	Weisse Flecke.	Weisse Flecke; durch Ammoniak rothgelb werdend.	Ziemlich haltbar.	
Chromschwarz.	Asche ist grünlich, enthält Chromoxyd.	Wird nur kastanienbraun.	*Schmutzig violette Flecke.		Wenig veränderlich.	
Krappschwarz, oder Garancineschwarz.	Röthliche Asche, eisenoxyd- und oft thonerdehaltig.	Wird entfärbt, zuerst rothbraun, dann dunkel-rostgelbes Eisenoxyd.	Wird rostbraun; die feuchte Stelle färbt nicht an weissem Papier ab.	Keine Veränderung.	Keine Veränderung.	Nur auf gedruckter Waare.
Schwarz mit Unterlage von Küpenblau.		Entfärbt.	Blaue Flecke, die durch einen Tropfen Salpetersäure weissgelb werden.	Blaue Flecke.	Unverändert.	Ist das auf Wolle vorkommende ächte Schwarz; man hat sich zu bemühen, das Galläpfel- oder Holzschwarz darüber zu entfernen, wozu Säuren dienen, um sicherer das Indigoblau zu erkennen (vgl. obige Schwarz, und bei Indigoblau).

*) Diess sind die häufigst vorkommenden Schwarz, die Farbe wird aber durch Färben und im Zeugdruck durch noch andere Mischungen erzeugt, zu deren annähernder Erkennung die Mittel in den Tabellen gegeben sind.

C. Werthbestimmung der Farbstoffe des Handels.

Die gebräuchlichen Methoden.

§ 99. Das Material, dessen sich der Färber und Zeugdrucker bedient, ist in der Regel nicht der reine Farbstoff, sondern eine rohe Drogue oder ein Extrakt einer solchen, das aus einem Gemenge sehr verschiedenartiger Substanzen besteht. Nur wenige Ausnahmen finden statt, wie z. B. Pikrinsäure, Ultramarin, welches Produkte chemischer Fabrikation und nicht Edukte sind. Wenn auch in der Regel der Werth einer rohen oder für die Zwecke des Färbens zubereiteten Farbedrogue vom Gehalt an reinem Farbstoff abhängt, so gewährt dennoch die Kenntniss des Farbstoffgehaltes nicht ein ganz trugloses Urtheil in allen Fällen. Diess desswegen nicht, weil neben dem reinen Farbstoff noch andre Bestandtheile der Farbwaare bei deren Verwendung ins Gewicht fallen, sei es, dass diese natürlich darin vorkommen oder beigemischt worden sind, und mögen sie vortheilhafte oder nachtheilige Wirkungen haben. Sind solche Substanzen in der Drogue enthalten die trübend auf deren Effekte in der Praxis einwirken, so kann ein höherer Gehalt an reinem Farbstoff ein ganz illusorischer Vorzug einer Farbmaterialsorte vor einer andern farbstoffärmern sein.

Wohl mag es daher rationell sein, den Gehalt an reinem Farbstoff zu bestimmen, von unbedingt praktischem Werthe ist aber diese Methode keineswegs. Das Ausziehen, Reinigen und Wägen des färbenden Prinzips ist überdiess in den meisten Fällen eine schwierige sehr zeitraubende Arbeit, die schon darum nicht entsprechen kann. Es sind darum an die Stelle dieses Verfahrens Vereinfachungen getreten, welchen natürlich die Mängel der vollkommnern Methode, von welchen soeben gesprochen wurde, ankleben, die aber zudem in den meisten Fällen noch andere Täuschungen einschliessen.

Diese Methoden zerfallen in 2 Richtungen.

1) Man begnügt sich mit der Darstellung und Gewichtsbestimmung des unvollkommen gereinigten Pigments in Substanz.

2) Man schliesst auf dessen Menge aus der Intensität der Färbung ihrer Lösungen, oder dem Maasse anderer Reaktionen. Es sind hier zu nennen

a) die Prüfungen mit dem Colorimeter;

b) die Hervorbringung wägbarer Niederschläge durch Fällungsmittel (Darstellung und Gewichtsbestimmung von Lacken, oder Notirung der Menge des Fällungsmittels);

c) die Zerstörung des Pigments durch titrirte Flüssigkeiten und die Schlussfolgerung, dass der Farbstoffgehalt proportional der verbrauchten Normalflüssigkeit sei.

Es wird von der sub 1 erwähnten Methode unten weiter die Rede sein; begreiflich ist, dass sie sehr schwankende Resultate geben muss, da bei der Gewichtsbestimmung Alles mitgewogen wird, was das nämliche Verhalten gegen das Extraktionsmittel zeigt.

Das Verfahren 2, *a* kann desshalb zu groben Täuschungen Veranlassung geben, dass die Nüance der wässrigen, weingeistigen, alkalischen, sauern u. s. w. Auszüge zweier Farbedroguen, wovon die eine als normale genommen wird, zuweilen verschieden ausfällt und eine Vergleichung des Grades der Färbung dann schwer fällt, weil man es mit verschiedenen Färbungen zu thun hat. Die Normalflüssigkeiten verändern sich zuweilen mit der Zeit so, dass zu jedem Versuch eine neue gemacht werden muss. Endlich will man gefunden haben, die Abnahme der Farbenintensität stehe bei einzelnen Lösungen nicht in direktem Verhältniss mit der Farbstoffverminderung. Im folgenden § wird diese Methode und die dazu erforderlichen Instrumente näher besprochen werden.

Das Verfahren 2, *b* ist nur in wenigen Fällen vorgeschlagen worden; bei der bekannten sehr ungleichartigen Zusammensetzung der Farblacke kann es auf grosse Genauigkeit nicht Anspruch machen.

Das Verfahren 2, *c* hat seine grösste Schwäche in dem Umstand, dass die Zerstörungsmittel, welche gewöhnlich in titrirten Flüssigkeiten von stark oxydirenden Eigenschaften, wie Chlorkalk, chromsaures Kali, Chamäleon, Kaliumeisencyanid u. s. w. bestehen, auch auf andre in der zu prüfenden Lösung befindliche — und wohl nie fehlende — organische Materien einwirken, dass also um so mehr von der Normalflüssigkeit gebraucht wird, jemehr die der Prüfung unterworfene Pigmentlösung derartige Beimengungen enthält. Einzelne Fälle giebt es, in welchen dieser Fehler ohne grossen Belang ist. Es ist darum von keiner der bisher betrachteten Methoden ein den rechten Einblick in die Natur und den Werth der fraglichen Farbwaare gewährendes Resultat zu erwarten. Direktere Anzeigen, die dem Praktiker unmittelbar vor Augen legen was er wissen will, liefert das sogenannte »Probefärben«. Diese Methode läuft darauf hinaus, abgesehen von allen chemischen Fragen und deren Ergründungsversuchen, die Leistungsfähigkeit der Waare im Gewerbe festzustellen. Sie ist die ins Kleine übersetzte Praxis, und diess Verfahren wird sich desshalb nach den Forderungen der Praxis zu modifiziren haben, so dass z. B. eine nur in der Wollefärberei dienende Drogue auch auf Wolle und mit den dem Wollefärber eignen Verfahrungsarten geprüft wird. Es wird in § 101 dasjenige was Allgemeines über diess Verfahren zu berichten ist, angegeben werden. Bei den andern Methoden, mit Ausnahme der colorimetrischen noch, kann das, was zu sagen ist, am leichtesten an den speziellen Fall angeknüpft werden.

§ 100. **Colorimetrische Methoden.** Es sind verschiedene Construktionen für die Instrumente, mittelst deren man die Tiefe einer Farbstofflösung messen kann, in Vorschlag gekommen. Man nennt diese Instrumente allgemein Colorimeter. Sämmtliche Colorimeter lassen nur einen vergleichungsweisen Schluss zu, d. h. es muss eine andere Lösung von bekanntem Gehalt, eine Normallösung zur Seite stehen, auf die man die Stärke der Färbung der in Frage stehenden Lösung zurückführt. Das Messen der Farbentiefe kann auf zweierlei Weise bewerkstelligt werden.

1) Man verdünnt ein bekanntes Volumen der zu prüfenden Farbeflüssigkeit mit einem abmessbaren Volumen von Wasser oder, je nach der Natur derselben, Weingeist so lange, bis die Stärke der Färbung derjenigen der Normallösung ganz gleich ist.

2) Man verändert die Dicke der Schicht der in Frage stehenden Lösung, durch welche man hindurchsieht, so lange, bis deren Färbung ganz gleich erscheint mit der der Normalflüssigkeit.

Das Colorimeter von *Houton-Labillardiere* ist sehr einfach. Es besteht aus 2 Glasröhren, jede 15 Mm. weit und etwas über einen Fuss hoch, unten zugeschmolzen, oben offen, nahe neben einander in einem Statif stehend. Bis zur Höhe von nahezu einem Fuss sind sie eingetheilt zunächst in 2 gleiche Höhentheile, dann die obere Hälfte noch in 100 gleiche Theile. Also liegt der Nullpunkt, von unten nach oben gemessen, etwa in einer Höhe von 5″ und die nächsten 5″ sind in 100 Theile eingetheilt, so dass die Zahl 100 bei etwa 10″ Höhe liegt; über ihr sind keine weitern Theilstriche. Die Normalflüssigkeit wird in die eine der Röhren, die zu prüfende in die andere gegossen. Da erstere in der Regel etwas tiefer gefärbt sein wird als eine in gleichem Verhältnisse von Wasser (Weingeist etc.) und dem fraglichen Farbmaterial bereitete, füllt man von beiden in die Röhren bis zum 0^0 und setzt zur Normallösung Wasser, Weingeist etc. kurz von dem farblosen Lösungsmittel so lange hinzu und schüttelt öfter, bis beide gleich gefärbt erscheinen. Bedurfte es hiezu eines Wasserzusatzes bis auf 50^0, d. h. es liefert die Normalsubstanz bei dreifacher Verdünnung eine eben so farbereiche Lösung als die fragliche bei zweifacher, so ist der Schluss, dass der Normalsubstanz $^3/_2$ vom Werthe der fraglichen zukommen.

Es ist einleuchtend, dass dieser Apparat sehr leicht ersetzt werden kann durch zwei Quetschhahnbüretten von gleichem Kaliber und gleicher Eintheilung, die man neben einander hängt. Insofern hat das Verfahren Vorzüge, da sich der dazu erforderliche Apparat leicht in jedem Laboratorium findet.

Die Colorimeter der andern Art, z. B. das von *Collardeau* besteht aus einem Paare horizontal liegender, fernrohrartig ausziehbarer, wasserdichter, an den Enden mit Glasscheiben geschlossner Röhren, deren jede auf einem Statif befestigt ist und mit einem Einfüllrohr in

Verbindung steht. Auf den ausziehbaren Theilen der horizontalen Röhren befinden sich Skalen, mittelst deren die Entfernungen der beiden Glasscheiben gemessen werden. Man schiebt an beiden so lange aus oder ein, bis die Farbe beider Flüssigkeiten gleich ist. Sind diese auf gleiche Weise bereitet, d. h. aus dem nämlichen Verhältniss von Farbmaterial und Lösungsmittel, so verhalten sich die Werthe der Farbmaterialien umgekehrt wie die Distanzen der Gläser, welche die Horizontalröhren an ihren Enden verschliessen. Als eine Vereinfachung und Verbesserung dieser Art von Colorimetern ist anzusehen das Complementärcolorimeter von *A. Müller*.

Es besteht aus *A* (Fig. 38) einem vertikalen Zylinder, welcher die gefärbte Flüssigkeit aufzunehmen hat; derselbe ist unten durch die flache glatte und farblose Glasplatte *e* geschlossen. An der Seite desselben ist eine Skale von unten nach oben zu gehend in Millimeter eingetheilt befestigt. Bedeckt ist er mit einem Korkring *c c*, in welchem die Glasröhre *a*, die ebenfalls unten mit einem ebnen und farblosen Glase geschlossen ist, festgehalten aber verschiebbar ist. Den Stand von deren unterem Ende kann man durch Horizontalhindurchsehen an der Skale ablesen. Der beschriebne Theil des Apparates steht auf einem Holzkästchen *B*. *i* ist ein Spiegel, wie der Beleuchtungsspiegel der Mikroskope durch Schraubenknöpfe *k k* in beliebigen Winkel stellbar und dazu bestimmt, weisses Wolkenlicht in die Röhren *A* und *a* zu reflektiren. Der vom Spiegel zurückgeworfene Lichtstrahl geht, ehe er in die Röhre *A* gelangt, durch eine gefärbte Glasscheibe *g*, welche in einer Vertiefung des Kästchens *B* liegt. Die Farbe dieser Glasscheibe ist complementär mit derjenigen der gefärbten Flüssigkeit. Man bedarf daher zu den verschiedenen Farblösungen verschieden gefärbte solche Scheiben, zu den blauen Tönen gelbe, zu den rothen Tönen grüne Gläser u. s. w.

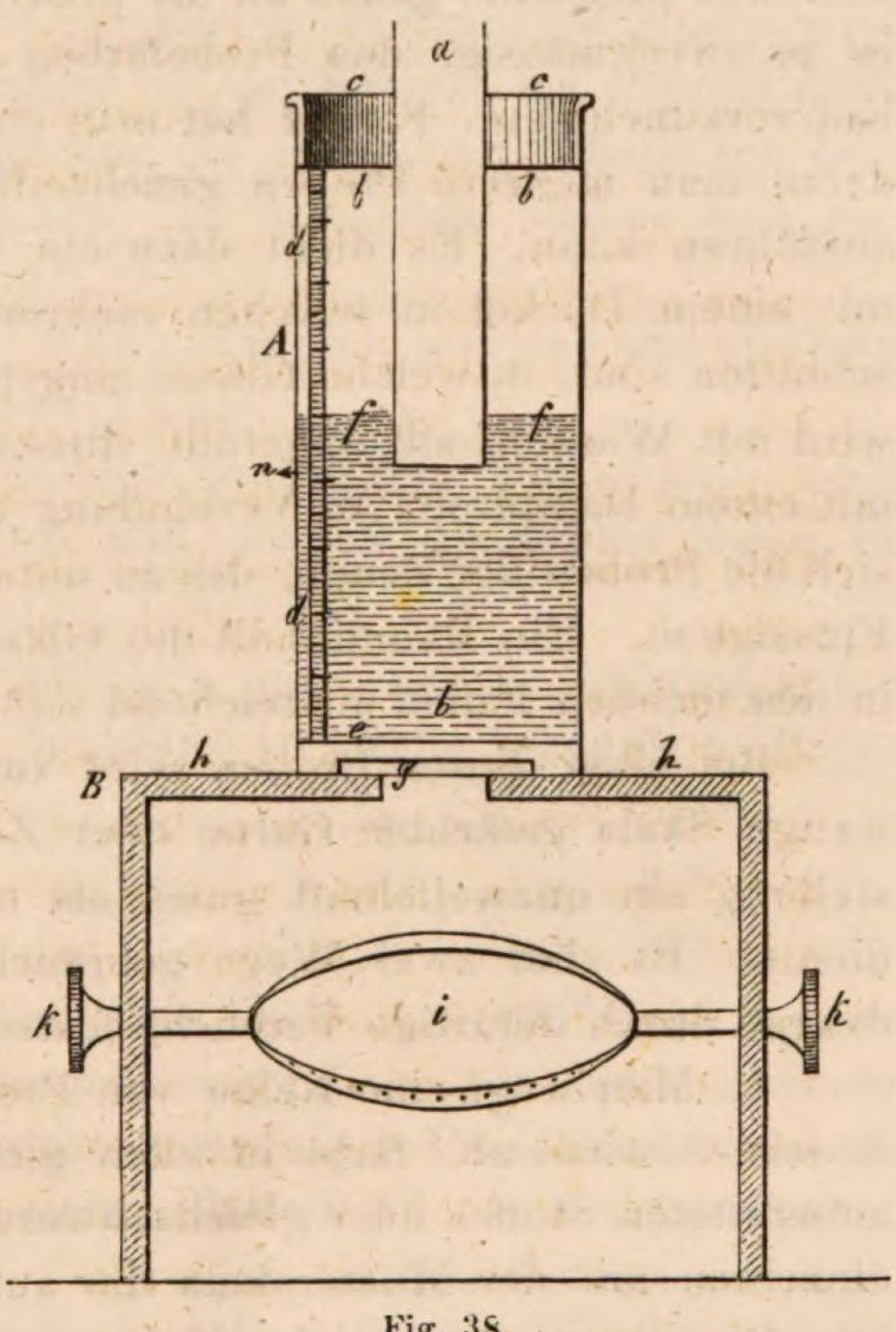


Fig. 38.

Ist der Ton des Glases richtig, so muss je nach Vermehrung oder Verminderung der Farbenintensität der Flüssigkeit es dahin gebracht werden können, dass man beim Hindurchsehen durch beide, d. h. das

complementäre Glas und die Farblösung weiss erhält. Die Veränderung der Stärke der Farblösung kann man durch Verschieben des Rohres *a* bewirken; bei tieferer Stellung desselben wird sie geringer erscheinen. Man notirt die Stelle, die das Rohr einnimmt, wenn das durch die beiden gefärbten Medien durchfallende Licht weiss erscheint.

Man bemerkt sich so zuerst den Neutralitätspunkt der Normalflüssigkeit, dann denjenigen der zu prüfenden Lösung, ihre Effekte verhalten sich umgekehrt wie die Flüssigkeitssäulen, d. h. die Distanzen der Bodenplatten des innern verschiebbaren Zylinders *a* und des äussern *A*.

§ 101. **Probefärben.** Da man in sämmtlichen Färbeoperationen niemals eine Temperatur braucht, die 100° C. übersteigt, das Probefärben aber sich möglichst genau an die praktischen Verfahren anschliessen soll, ist es zweckmässig, das Probefärben auf einem Wasser- oder Dampfbad vorzunehmen. Ferner hat man eine Einrichtung zu treffen, mittelst deren man mehrere Proben gleichzeitig, also ganz in derselben Weise ausführen kann. Es dient dazu ein kleiner Eisen- oder Kupferkessel mit einem Deckel in welchen mehrere 4—10 kreisrunde Löcher geschnitten sind, in welche Gläser eingehängt werden können. Der Kessel wird mit Wasser halb angefüllt, direkt auf dem Kohlenfeuer erhitzt oder mit einem Dampfrohr in Verbindung gesetzt. In den Gläsern befinden sich die Proben der Zeuge, des zu untersuchenden Farbmaterials und die Flüssigkeit. Ein Rauminhalt der Gläser von etwa 150—200 C.C. wird in den meisten Fällen ausreichend sein.

Bei allen diesen Proben wird vorausgesetzt, dass man eine schon fertige Skala gefärbter Garne oder Zeuge bereit habe, zu deren Herstellung ein unzweifelhaft gutes als normal anzusehendes Farbmaterial diente. Es sind zwei Wege gebräuchlich um den Werth einer Farbdrogue durch derartige Versuche festzustellen.

1) Man wägt eine Reihe von Proben des Farbstoffs von verschiedenem Gewicht ab, färbt in allen gleichzeitig gleichgrosse Stücke dazu zubereiteten Stoffes oder gleichschwere Mengen Garn, und vergleicht die einzelnen mit der Musterskala die auf ähnliche Weise gemacht worden ist. So gelangt man zu der Kenntniss, ob zur Hervorbringung der ähnlichen Farbentiefen und Farbentöne mehr oder weniger von der Normalsubstanz gebraucht worden.

2) Man wägt eine gewisse Menge der Drogue ab, bereitet daraus die Färbeflotte und erschöpft diese durch Ausfärben gleichschwerer Muster, deren eines nach dem andern eingelegt und dann nummerirt wird. Aus der Anzahl der Muster, dem Gesammtgewicht derselben bis zur Erschöpfung der Färbeflotte und Vergleichung der Normalskala zieht man den Schluss auf den Werth der geprüften Farbwaare.

Eine der genannten Methoden wird immer brauchbar sein, wenn es gilt ein Farbmaterial zu untersuchen. Welche zu wählen sei, hängt von

mancherlei Umständen ab, die hier nicht alle können erwogen werden. Leicht wird es dem Praktiker sein das ihm tauglichste zu finden.

Einige Farbwaaren haben, weil sie entweder als theure Substanzen mancherlei Verfälschungen unterliegen, oder weil sie wichtig sind, besondere Aufmerksamkeit der Chemiker und Techniker auf sich gezogen, und über sie liegen ausführlichere Vorschriften vor, welche nachfolgend näher besprochen sind.

§ 102. Krapp, Garancine, Alizarine, Krappblumen.

Die Garancine ist ein durch Einwirkung von Schwefelsäure, die Alizarine ein durch Einwirkung überhitzter Dämpfe, die Krappblumen das durch Gährenlassen aus Krapp hervorgebrachte Produkt.

Alle diese Produkte wie der zum Färben verbrauchte Krapp sind Pulver, zuweilen um weniges dunkler als der Krapp. Es können denselben daher als Verfälschung ungefähr die nämlichen Substanzen beigemengt sein wie dem Krapp selbst. In demselben finden sich zuweilen

1) von mineralischen Stoffen: Ziegelmehl, gelber und rother Ocker, gelber Sand und gelber Thon.

Krapppulver mit solchen Zusätzen knirscht zwischen den Zähnen; in Wasser geworfen und schnell umgerührt liefert es bald einen Bodensatz.

Girardin fand, dass die bei 100° Cels. getrockneten Wurzeln aus

dem Elsass	im Mittel an Asche gaben	7,2 Proz.
Avignon	,, ,, ,, ,, ,,	8,76 ,,
der Levante	,, ,, ,, ,, ,,	9,8 ,,
Geschälter gut gereinigter Krapp	,, ,, ,, ,, ,,	5,0 ,,

Man darf also annehmen, dass 100 Theile bei 100° Cels. ausgetrockneten und trocken abgewogenen Krapppulvers von besserer Sorte nicht mehr als 5, von geringer nicht mehr als 9 Proz. Asche hinterlassen dürfen, wenn dasselbe in einem Platintiegel bis zur Zerstörung aller Kohle verbrannt wird.

In folgenden Sorten von Avignon fand *Girardin* als Mittelwerth von

6	Versuchen in	»Mulle«	4 Proz.
7	,, ,,	»SF«	12,4—20 Proz.
18	,, ,,	»SFF«	7,4—23 ,,
4	,, ,,	»SFFRF«	12 —16 ,,
3	,, ,,	»SFFP«	10 —10,8 ,,
7	,, ,,	»EXTF«	10 Proz.

2) ein grössrer Feuchtigkeitsgehalt. Man wägt eine gewisse Menge des Pulvers ab, das aus verschiedenen Proben, die aus mehreren Stellen des Fasses gezogen sind, gemischt wird. Diese Menge soll ungefähr 10 Gramm betragen. Man trocknet bei 100° C. im Luftbad oder Luft-

wasserbad, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, unter den in Kap. I. angegebenen Vorsichtsmassregeln, notirt die Gewichtsabnahme und drückt sie in % aus. Es kommt Krapp vor, der bis zu 24 % Feuchtigkeit verliert. Namentlich aber ist es Garancine das zuweilen sehr feucht ist.

3) können organische Stoffe beigemengt sein. Man fand in Krapppulvern des Handels: Sägespähne, Mandelschalen, Kleie, Fichtenrinde, Acajouholz, Campecheholz, Sandelholz, Sapanholz und gebrauchten Krapp.

Zuweilen lassen sich solche Substanzen durch Vergrösserung mittelst des Mikroskops oder starker Loupen erkennen, gewöhnlich aber ist das nicht der Fall. *Pernoud* giebt ein ganz zweckmässiges Verfahren an, um wenigstens einen Theil dieser Substanzen nachzuweisen. Die Mengebestimmung auch dieser wenigen ist indessen hiermit nicht auszuführen. Er theilt sie ein 1) in färbende: Brasilienholz, Cubaholz, Campecheholz u. s. w. und in 2) Gerbstoffe: Fichtenrinde, andere Rinde u. s. w. Durch Eintauchen eines Papiers in Zinnchloridlösung und Bestreuen des Papiers mit dem fraglichen Krapppulver durch ein feines Sieb wird die eine Reihe dieser Substanzen erkannt, durch Eintauchen eines Papiers in weingeistige Eisenchlorürlösung die andere, indem Brasilienholz Carmoisin-, Campecheholz violette, Cubaholz gelbe Flecke erzeugt, während der Krapp nur schwach gelb färbt. Die Gerbsäure haltenden Substanzen geben blauschwarze Flecke mit der weingeistigen Eisenchlorürlösung. Die Flecke treten nach etwa ½ Stunde ein, und werden deutlich durch rasches Abspritzen des Papiers mit Wasser. Weingeistige Eisenlösung ist nöthig wegen des Harzgehaltes einiger Gerbsubstanzen. Wo es sich um andre als diese zwei Gruppen verfälschender Zusätze handelt ist die Werthbestimmung des Krapps vorzunehmen, da durch solche Beimengungen der Gehalt an wirksamer Substanz begreiflich herabgedrückt wird. Es sind sämmtliche oben genannte Untersuchungsmethoden für die Werthbestimmung des Krapps in Vorschlag gekommen.

a) Probefärben. Zuerst hat man sich gefärbte Zeugproben von einer vorzüglichen Krappsorte herzustellen. Man zerschneidet zu diesem Zweck ein mit Alaunbeitze versehenes und im Kuhkothbad gereinigtes Stück Baumwollenzeug (Cattun, Cambric, Callico) in Theilchen von 5 Quadratcentimetern Oberfläche. Zehn dieser Stückchen färbt man in zehn verschiedenen Krappbädern von 1—10 Gramm Krappgehalt. Diess geschieht in weithalsigen Gläsern von 1—1½ Liter Inhalt, deren man mehrere neben einander in einen flachbodigen kupfernen oder eisernen Kessel stellt, auf dessen Boden entweder eine Schichte Heu oder ein hölzerner Siebboden sich befindet. In ein jedes der Gläser bringt man ein Zeugstückchen, den sorgfältig abgewogenen Krapp und ¾ Liter Wasser von etwa 40° Cels. Man erwärmt nun das Wasserbad, so dass

es 1 $^1/_2$ Stunde lang auf 75^0 stehen bleibt, dann $^1/_2$ Stunde lang zum Kochen, zieht die Proben heraus, windet sie in kaltem Wasser aus und trocknet sie. Jede Probe wird in zwei Hälften getheilt und die eine davon aufbewahrt; die andere wird in ein Bad gelegt, das auf 2 $^1/_2$ Gramm gewöhnliche Seife 1 Liter Wasser von 50^0 Cels. enthält. Nach einer halben Stunde ringt man in kaltem Wasser aus und legt das Läppchen eine halbe Stunde lang in ein zweites Bad, dem $^1/_2$ Gramm Zinnsalz zugesetzt worden ist. Es wird abermals ausgerungen und getrocknet.

Zur Prüfung einer Krappsorte nimmt man (am besten aus dem unangebrochnen Fass gegen die Mitte zu) 10 Gramm des Pulvers und färbt damit ein Stückchen desselben Zeuges und von derselben Grösse wie die Probestücke. Diess ebenfalls zur Hälfte geschönt vergleicht man mit den Probemustern, und erhält den Ausdruck der Güte des fraglichen Krapp verglichen mit dem Musterkrapp in Zehnteln, indem man die Anzahl Gramme des Musterkrapps, der zu der ähnlichstkommenden Probe gebraucht worden, als Zähler und 10 (die Anzahl Gramme des fraglichen Krapps) als Nenner annimmt. Ist die Aehnlichkeit der gemachten Probe zu demjenigen Muster, wozu 6 Gramm Krapp gebraucht worden, am ähnlichsten, so ersetzen 10 Gramm des fraglichen Krapps 6 Gramm des Musterkrapps, sein Werth ist also $^6/_{10}$ von diesem. Anstatt gebeitzter, durch Kuhkoth passirter Zeugstücke kann sich ein Garnfärber z. B. gebeitzter und geölter, für Türkischroth zubereiteter Garnsträhne von etwa 10 Gramm Gewicht mit 10 verschiedenen Mengen Krapp als Muster färben und sonst wie oben verfahren. In beiden Fällen darf nicht unterlassen werden, die gebeitzten Zeuge oder Garne die man für solche Proben bestimmt von Zeit zu Zeit mit neuen zu ersetzen, weil bekanntlich sehr lange gelegene Waare schlechte Resultate giebt.

Die Seife- und Zinnsalzbäder sind namentlich darum nöthig, weil verfälschende rothe Farbstoffe, Rothholz etc., ihnen nicht widerstehen.

b) Die Bestimmung des absoluten Farbstoffgehaltes. Die Methoden, welche unter diesem Titel angeführt werden, können auf Genauigkeit nur geringen Anspruch machen. Die von ihnen vorgeschlagenen Lösungsmittel für die färbenden Prinzipien der Krappwurzel ziehen immer auch noch andere Stoffe aus. Eines ist indessen noch erheblich, dass man durch Gährenlassen einer kleinen Menge Krapp mehrere Nebenbestandtheile beseitigen kann, den nicht geringen Zuckergehalt und etwas Schleim nämlich. Man stellt also die abgewogene Krappquantität mit Wasser und etwas Bierhefe an einen ungefähr 25^0 Cels. warmen Ort 24 Stunden lang. Damit der gebildete Weingeist nicht etwas Farbstoff löse, sorgt man, dass die Gährung sogleich in Essigbildung übergehe, indem man nebst der Hefe etwas Essig gleich anfangs zusetzt. So ist die von der ausgegohrnen Masse abgegossene Flüssigkeit immer farblos. Die Gährung hat den weitern Erfolg, dass,

wie es von *Wolff* und *Strecker* sehr wahrscheinlich gemacht ist, das Alizarin sich in Purpurin verwandelt, welch letzterer Substanz sie das stärkere Färbevermögen (im Einklang mit der Erfahrung, dass gegohrner Krapp dem ungegohrnen vorzuziehen) zuschreiben. Den rückständigen Krapp empfiehlt nun *Schlumberger* mit Essigsäure von 1,012 spez. Gewicht (das ist solche von 8 Proz. Essigsäurehydratgehalt) zweimal nacheinander zu kochen, die filtrirten Flüssigkeiten zu vereinigen, abzudampfen und den bei 100^0 Cels. getrockneten Rückstand in der Schale zu wägen. Er erhielt durchschnittlich 3,8 — 4,5 Prozent unvollkommen gereinigten Farbstoff aus guten Krappwurzeln.

Girardin ändert das Verfahren ab. Er verkohlt gemahlenen Krapp mit gleichviel englischer Schwefelsäure, verdünnt mit Wasser, wascht aus, bis die Flüssigkeit geschmacklos abläuft, zieht mit ätherhaltigem Alkohol die fetten Substanzen aus und kocht dann mit Weingeist (von etwa 0,843 spez. Gewicht) zweimal aus, destillirt ab, trocknet bei 100^0 Cels. aus und wägt ab. Nicht viel genauer und nicht viel weniger umständlich ist diess Verfahren als das von *Schlumberger*. Dasselbe dient auch für Proben von Garancine und Garancé.

c) Colorimetrische Proben Es sind verschiedene Vorschläge gemacht; nach dem einen trocknet man Normalkrapp und den zu prüfenden bei 100^0 Cels. aus und wägt 25 Gramm ab, die man zweimal hintereinander mit 250 Gramm Wasser von 20^0 Cels. übergiesst und damit anrührt, und zuletzt noch mit kaltem Wasser abwascht. Das Wasser zieht Zucker und Schleim aus. Die Proben werden getrocknet, der Gewichtsverlust bestimmt und nun von jeder etwa 5 Gramm zur Untersuchung verwendet.

Zu den 5 Gramm des Krapps von jeder Probe wird in einem Glasballon 30 Gramm reiner Alaun in 200 Gramm Wasser gelöst zugesetzt, eine Viertelstunde gekocht, abgegossen, diess zweimal wiederholt und nun die drei Flüssigkeiten jeder Probe vereinigt.

Man erhält zwei Lösungen, die den gesammten Farbstoff des Normalkrapps und des zu prüfenden enthalten.

Diese braucht man zur Bestimmung ihrer Farbentiefe. Entweder wird diese in dem von *Collardeau*, oder dem Complementärcolorimeter (siehe oben) durch Messung der Flüssigkeitsschichten, bei welchen dieselben gleichtief erscheinen, oder durch Verdünnung ermittelt. Etwas modifizirt ist das Verfahren von *Hannes*.

Dasselbe ist auf Krapp, Garancine, Garancé, Krappblumen und Alizarine anwendbar. Zuerst wird der Feuchtigkeitsgehalt der Pulver bestimmt, sodann wird von jeder gepulverten Probe
0,1 Gramm mit 2,3 Gramm Aetzkalilösung (spez. Gew. 1,335) und
10 C.C. destillirtem Wasser,

0,1 Gramm mit 2,3 Gramm kohlensaurer Kalilösung (liq. Kali carb. puri 1,335 spez. Gew.) und 10 C.C. destillirtem Wasser,

0,1 Gramm mit 2,3 Gramm Salmiakgeist (0,960 spez. Gew.) und 10 C.C. destillirtem Wasser

in gut verschlossenen Gläsern unter häufigem Umschütteln bei etwa 12 bis 15^0R. zwölf Stunden lang stehen gelassen, sodann jede Flüssigkeit mit destillirtem Wasser bis auf 300 C.C. gebracht und die Filtrate der Flüssigkeiten, je nach dem Lösungsmittel, vermittelst zweier Büretten verglichen.

Ein Beispiel möge diess verdeutlichen:

2,42 Gramm *A* Garancin verloren durch Trocknen 0,31 Gramm; 3,10 Gramm *B* Garancin dagegen 0,85 Gramm.

0,1 Gramm *A* Garancin, nach dem Vorhergehenden mit kohlensaurem Kali behandelt, auf 300 C.C. verdünnt, vom Filtrate 15 C.C. mit 15 C.C. des ebenso mit kohlensaurem Kali behandelten und bis auf 300 C.C. verdünnten, filtrirten *B* Garancins verglichen, ergaben, dass die 15 C.C. des *A* Garancins noch 10 C.C. destillirtes Wasser bedurften, um eine gleiche Farbennüance mit den 15 C.C. *B* Garancin zu erhalten.

Bei der Behandlung mit Aetzkali bedurften die 15 C.C. von *A* Garancin 9,8 C.C. Wasser zur Verdünnung, bei der Behandlung mit Salmiakgeist dagegen 9,6. Da man wenigstens noch 280 C.C. von jeder Flüssigkeit zur Verfügung behält, so ist die Kontrole leicht; die Flüchtigkeit des Salmiakgeistes veranlasst dann ein etwas abweichendes Resultat, wenn nicht mit der gehörigen Sorgfalt operirt wird; doch ist die Fehlerquelle nicht so bedeutend, als es den Anschein hat.

Das Mittel aus den 3 Versuchen ergab $15 + \frac{29,4}{3} = 24,8$. Der Werth des *A* Garancins ist daher 24,8, derjenige des *B* Garancins 15, bei gleichen Gewichten ohne Rücksicht auf den Wassergehalt; berücksichtigt man diesen nach den gefundenen Werthen, so ergiebt sich

$$\frac{2,11 \times 100}{2,42} = 87,23 \ldots . \quad \frac{2,25 \times 100}{3,10} = 72,58;$$

$$\frac{87,23 \times 24,8}{100} = 21,63304 \ldots \quad \frac{72,58 \times 15}{100} = 10,8870$$

Hiernach würde sich der Nutzeffekt des *A* Garancins auf 21,633.... derjenige des *B* Garancin auf 10,887 bei Anwendung gleicher Gewichte stellen, der Preis beider daher nach ihrem Werth sich leicht ermitteln lassen.

§ 103. **Cochenille.**

Dieser theure Farbstoff, von welchem sich mehrere Sorten im Handel befinden, welchem an sich schon ein ziemlich abweichender Werth

zukommt, wird in seinem Werthe noch unsicherer durch die zahlreichen Verfälschungen, welchen er unterliegt.

Man hat ihn verfälscht gefunden mit Talk, Bleiweiss, Bleifeilspähnen; sogar ein ganz falsches Produkt wird zuweilen mit Cochenillerückständen, die in Campeche- oder Fernambukholzbrühe getaucht und durch schleimige Substanzen zusammengeknetet und geformt worden, erzeugt; auch wird ihr gepulverte Orseille, oder Brasilienholz, oder Drachenblut zugesetzt.

Mit Talk oder Bleiweiss schüttelt man die mit Dampf erhitzte, weniger geschätzte rothe Sorte der Cochenille, um ihr das Ansehen der beliebten grauen Sorte zu geben. Zwischen den Händen gerieben giebt sich die Verfälschung leicht zu erkennen durch abfallendes weisses Pulver; Schwefelwasserstoff schwärzt sie schnell, wenn Bleiweiss angewandt worden. Wird ächte Cochenille in Wasser geworfen, so quillt sie etwas auf, es lassen sich die 9 Ringe auf der Rückenseite des Thierchens erkennen. Nachgemachte Cochenille zerfällt zu einem Brei; der Schleim, womit die Bindung geschah, scheidet sich.

Bleistückchen werden durch Zerreiben mit Wasser und Schlämmen erkannt.

Die aus rothen Pasten gemachten, wohl seltenen Nachahmungen enthalten in der Regel erdige Substanzen, die sich durch Einäschern erkennen lassen.

Die Werthbestimmung der Cochenille geschieht hauptsächlich nach drei Methoden.

1) Vorschläge zur Bestimmung des eigentlichen Farbstoffgehaltes. Schwerlich werden diese Resultate liefern, mit deren Genauigkeit man sich zufrieden geben kann. Sie bestehen nicht sowohl im Reindarstellen des Farbstoffes oder eines Extraktes, das hauptsächlich aus Farbstoff besteht, sondern im Erzeugen eines Lackes. Es wird da Zweierlei vorausgesetzt was nicht zutrifft: 1) wie oben bemerkt, dass das Lösungsmittel nur Farbstoff ausziehe und nicht auch andere Substanzen, die nachher beim Fällen und Bilden eines Lackes einwirken; 2) dass die Lacke eine constante Zusammensetzung haben.

Es scheint nicht nöthig, diese Verfahrensarten genauer zu beschreiben. Die eine ist von *Anthon*, der aus einem wässrigen Extrakt das in Weingeist Lösliche auszieht und zur Trockne bringt und hiervon eine Lösung in bestimmter Verdünnung macht, die er mit titrirter, abgestumpfter Alaunlösung fällt.

Bloch macht eine wässrige Lösung von 1 Cochenillepulver zu 250 Wasser und fällt diese mit einer titrirten Bleizuckerlösung. Aus dem Verbrauch letzterer bis zum Eintreten der Entfärbung der Flüssigkeit soll auf den Farbstoffgehalt geschlossen werden. Zur Kontrole wird

Sammeln, Trocknen und Wägen des Bleilackes empfohlen, was nicht nur wenig genau sondern auch zeitraubend ist.

2) Probefärben. Man färbt Wollsträhne von ungefähr 6 Gramm Gewicht nach einander, bis das Bad erschöpft ist und zwar: *a*) scharlachroth, wozu auf 1 Gramm Cochenille 2 Gramm Weinstein, 2 Gramm Zinnkomposition und 12,50 Gramm Wasser genommen wird, und *b*) carmoisinroth, wozu bei gleicher Cochenille- und Wassermenge, wie oben, nur $^3/_4$ Gramm Weinstein und $1\,^1/_2$ Gramm Alaun gebraucht werden.

Man bewahrt sich die in Cochenille von anerkannter Güte gefärbten Muster auf, und vergleicht sie mit den bei jedem Versuch erhaltenen, sowohl rücksichtlich der Farbentiefe, als der Ausbeute an gefärbter Faser. Die zweierlei Färbungen sind darum nöthig, weil einige Cochenillesorten besser zu der einen, als der andern taugen.

3) ist auch hier das Colorimeter in Anwendung gebracht worden. Man nimmt auf 1 Gramm Cochenillepulver 1000 Gramm kochendes Wasser. Oft tritt es ein, dass eine Cochenillesorte eine etwas ins Orangefarbene ziehende Lösung giebt, man kann aber ihren Ton etwas ändern durch Zusatz einiger Tropfen Alkali, so dass sie colorimetrisch mit einer andern vergleichbar wird.

4) Volumetrisches Verfahren. *Penny* schlägt Kaliumeisencyanidlösung als Zerstörungsmittel des rothen Farbstoffes vor, und schliesst auf den Gehalt an letzterem aus der Menge der Flüssigkeit, die dazu gebraucht worden.

Er macht eine Farbstofflösung durch Kochen von 2 Gramm gepulverter Cochenille mit 50 Gramm Wasser und etwas Aetzkalilauge, und stellt eine titrirte Lösung von rothem Blutlaugensalz her aus 1 Gramm trocknem Kaliumeisencyanid und 50 Gramm Wasser. Von dieser setzt er aus der Bürette zu der erkalteten und mit 50 Gramm Wasser verdünnten Farbstofflösung hinzu, bis diese gelbbraun geworden ist. Die Anzahl der Grade, verglichen mit den für Entfärbung einer Normalcochenillefarbstofflösung gebrauchten, drückt den vergleichungsweisen Werth der in Frage stehenden Sorte aus.

Dass auch andere oxydirbare, also titrirte Flüssigkeit in Anspruch nehmende, Stoffe störend wirken können, bedarf keiner Erwähnung.

§ 104. **Lack-Dye.**

Hierzu wird das Probefärben als das beste Prüfungsmittel empfohlen. Man nimmt ungefärbtes, gewalktes Wollentuch, schneidet es in quadratische Stücke von 3 Zoll Seite und ganz gleichem Gewichte. Ein solches Tuchstückchen wird mit 0,5 Gramm Weinstein und 1 Pfund Wasser bis zum Sieden erhitzt. Inzwischen wird ebenfalls 0,5 Gramm Lack-Dye mit doppelter Menge Zinnchlorür und etwas Wasser angerieben und in die kochende Weinsteinlösung geworfen. Man lässt nun wieder einige Zeit, bei feinern Lack-Dye-Sorten 10—12, bei geringern

15—20 Minuten, kochen, dann wird das Tuch herausgezogen, in kaltem Wasser abgewaschen, langsam getrocknet und gepresst. Aus der Farbentiefe des Wollstoffes wird auf die Güte des Lack-Dye geschlossen.

§ 105. **Indigo.**

Der Indigo des Handels zeigt ausserordentliche Verschiedenheiten. Diese sind meist von der Heimath desselben abhängig. Es kommen auch Verfälschungen vor; diese sind jedoch im Ganzen seltener. *Persoz* hat auf eine solche aufmerksam gemacht, die sich häufig finden soll, es ist der Zasatz von Stärkemehl. Man kann dieses entdecken und annähernd bestimmen, wenn man zart geriebenen Indigo mit Chlorwasser bis zur vollständigen Entfärbung versetzt, den Rückstand auf ein Filter bringt, auswascht, trocknet und abwägt. Handelt es sich nur um die Nachweisung des Stärkemehls, so wird nach der Zerstörung des Farbstoffs ein Tropfen Jodkaliumlösung zugesetzt, die bei Gegenwart von Stärkemehl Bläuung hervorbringt. Die Werthbestimmung wird in jeder der oben angegebenen Methoden versucht und zwar

a) durch Bestimmung des absoluten Farbstoffgehaltes.

1) Das Verfahren von *Berzelius*, das Indigblau durch nach einander folgendes Ausziehen mit Aetznatron, Weingeist, Salzsäure, um Indigroth, Indigbraun und Indigleim wegzubringen, Reduziren und Wiederoxydiren des Rückstandes rein darzustellen. 2) Einfacher wird nach *Pugh* eine Vitriolküpe mit einer abgewogenen Indigomenge angesetzt, von der abgemessenen gesammten Flüssigkeit ein Theil abgezogen und in einer flachen Schale der Oxydation überlassen, aufs Filter gebracht und mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen. Das Filtriren ist sehr zeitraubend, da sich die Filter gerne verstopfen, und unsicher ist das Verfahren dazu aus andern Gründen. 3) *Fritsche* reduzirt in einer weingeistigen Lösung von Krümelzucker, welcher Aetzkali zugesetzt ist, und verfährt, wie im vorigen Falle. Auch das ist ein zeitnehmender chemischer Versuch, dem Techniker, Händler, Färber zu Vieles zumuthend.

b) Das colorimetrische Verfahren mit Lösungen von Indigo in Schwefelsäure und Verdünnen mit gleichviel Wasser kann unmöglich genügende Schärfe geben: 1) weil der sich bildende Indigpurpur in Wasser unlöslich ist und flockig suspendirt bleibt; 2) weil die Normallösung sich nach einiger Zeit wesentlich ändert (also doch wenigstens bei jeder Probe eine neue Normallösung gemacht werden müsste); 3) weil die Indigsorten des Handels sich bald grünlichblau, bald violetblau lösen, ein Verhalten, das der Grundlage der Methode zuwiderläuft.

Ein Vorschlag, anstatt einer Normalindiglösung eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxydammoniak zu gebrauchen, beseitigt nur den zweiten Einwurf, keineswegs aber die beiden andern.

c) Probefärben ist von *Chevreul* in Vorschlag gebracht; dieses Verfahren möchte aber nur da zweckmässig sein, wo ein anderes, kürzeres

nicht vorhanden ist. Er bedient sich der Lösung des Indigo in Schwefelsäure.

d) Die Löslichkeit des Indigo in Schwefelsäure wurde ebenfalls als Mittel zur Werthbestimmung des Indigo empfohlen.

H. Reinisch schlug vor: den Indigo in Schwefelsäure zu lösen, und das Ungelöste durch Verdünnen mit Wasser, Filtration, Trocknen und Wägen zu bestimmen. Die Menge des Ungelösten soll umgekehrt proportional sein zu der Güte der Sorte. Diese Methode ist jedenfalls die ungenaueste: 1) weil Farbstofftheile sowohl in Lösung gehen, als ungelöst bleiben; 2) weil mit andern (nutzlosen) Bestandtheilen, organischen und unorganischen, die in sehr wechselnder Menge vorkommen, es sich ebenso verhält.

e) Titrirverfahren auf der Zerstörbarkeit des Indigofarbstoffs durch verschiedene Oxydationsmittel beruhend sind mehrere in Vorschlag gebracht worden.

Man hat Chlorwasser, Chlornatron oder Chlorkalklösung (*Schlumberger*) als Entfärbungsmittel in Vorschlag gebracht, ferner chlorsaures Kali und Salzsäure (die Salzsäure wird von Anfang zugegeben und eine titrirte Lösung von chlorsaurem Kali allmälig eingetröpfelt, *Bolley*) oder doppeltchromsaures Kali und Salzsäure (*Penny*), und endlich mangansaures Kali. Allen diesen Verfahrensarten ist der Vorwurf zu machen, dass, wie oben schon bemerkt, der freiwerdende Sauerstoff oder das Chlor nicht blos den blauen Farbstoff des Indigo zerstört (entfärbt), sondern auch auf andere organische Bestandtheile des Indigo einwirkt. Weil aber die Wirkung des Chlor auf diese Stoffe Indigroth und Indigbraun eine ziemlich schwache ist, und ferner dieselben sich nur in geringer Menge im Indigo befinden, ist, wie von den gewandtesten Chemikern zugegeben wird, diese Fehlerquelle für die technischen Zwecke als zu unbedeutend zu übersehen. Wichtiger als diese Fehlerquelle ist eine andere, dass das Chlor etwas langsam wirkt, so dass leicht, um eine vollständige Entfärbung zu bewirken, zu viel der zerstörenden Flüssigkeit zugesetzt wird. Die drei ersten chlorhaltigen Mittel aber trifft ein anderer viel wichtigerer Tadel. Nämlich das Chlorwasser, der Chlorkalk und das Chlornatron gehören zu den chemischen Verbindungen, in welchen die Neigung sich zu entmischen sehr stark vorherrscht. Von einem Tag zum andern verändern sich diese Lösungen durch Lichteinfluss, Luftberührung, Verdunstung, Zerstörung organischer in ihre Nähe gebrachter Theilchen, und der Chlorkalk nebst allem Dem durch Feuchtigkeitsanziehung. Man hat also in denselben keine Gewähr, dass ein heute genommenes Volum der Lösung ebenso chlorhaltig sei, als das gestern verbrauchte. Sehr umständlich und noch schwieriger ist es aber, immer neue Lösungen herzustellen. Diese müssten dann jedesmal frisch titrirt,

das heisst, ihr Gehalt festgestellt werden. Dazu braucht man gewöhnlich Indiglösung, und somit bewegt man sich in einem Kreise von Täuschungen, indem man mit einer Chlorlösung den unbekannten Indigblaugehalt, und mit Indiglösung den unbekannten Chlorgehalt aufsuchen will.

An dem chromsauren Kali ist auszusetzen, dass es grüne Flüssigkeiten liefert, welche die Beobachtung erschweren. Das chlorsaure Kali setzt Erwärmung der salzsauren Flüssigkeit voraus, desshalb entscheiden wir uns für die Anwendung des Chamäleon, zumal da dieser Körper ausser dieser Verwendung vielfach in den Laboratorien gebraucht wird.

F. Mohr hat zuerst dieses Mittel in Vorschlag gebracht. Eine Vorsorge, die bei jeder der genannten Methoden nicht übersehen werden darf, ist die möglichst feine Vertheilung des Farbstoffs, und das beste ist die vollständige Lösung desselben, und starke Verdünnung der Lösung. *Mohr* bewirkt diess durch Trockenzerreiben des Indig, Abwägen von 1 Gramm des Pulvers, Einschütten in ein mit Glaspfropf versehenes Glas von etwa 200 C.C. Inhalt, Zugeben von etwa 1—2 Loth kleinen apfelkerngrossen reinen Steinchen, z. B. böhmischen Granaten, die im Handel ganz billig zu haben sind, und Uebergiessen mit etwa 12 Gramm englischer Schwefelsäure, Schütteln und Stehenlassen an einem warmen Orte und häufiger Wiederholung des Schüttelns. Nach mehreren Stunden wird Wasser zugesetzt, geschüttelt, die Lösung in eine Literflasche geschüttet und die Steine so lange mit Wasser übergossen bis die Flüssigkeit klar abläuft. Diese wird dann auf 1 Liter gebracht, gut gemischt und zum Titriren davon 50 oder 100 C.C. herausgehoben und diese jedesmal mit der 4fachen Menge Wasser vor dem Titriren verdünnt. Man behält auf diese Weise Flüssigkeit genug zur Wiederholung der Proben.

Die Chamäleonlösung ist entweder schon fest titrirt, oder sie wird zuerst auf Eisenlösung oder Kleesäuretitre zurückgeführt. Kap. II. § 16 giebt hierüber Auskunft. Man kann entweder auf reinen Indigofarbstoff oder auf einen Normalindigo zurückführen. Man hat z. B. eine gute Sorte Bengal- oder Javaindigo zuerst auf die angegebene Weise titrirt und bemerkt sich dessen Farbstoffgehalt, sei es durch Notirung des Eisentitres oder des Kleesäuretitres. Im letztern Fall z. B. führt man die Untersuchung und Rechnung so aus, dass man erfährt, wieviel C.C. Normalkleesäure 1 Gramm Indigo entspricht. Bei vorkommenden Indigproben vergleicht man mit diesem Normalindigo, indem man die Resultate in Prozenten ausdrückt.

§ 106. **Orseille.**

Namentlich die flüssige Orseille (Archil-liquor) soll häufig mit Blauholz- oder Rothholzextrakt versetzt vorkommen.

Zusatz von Alaunlösung oder Zinnsalzlösung wird eine solche Flüssigkeit ganz anders nüanciren als eine reine Orseillelösung. Die

Vergleichung der Reaktionen reicht indessen nicht aus, um mit einiger Sicherheit auf die Verfälschung schliessen zu können.

Sichrer erfährt man Blauholz- oder Rothholzzusatz auf folgendem Wege. Eine reine Orseillelösung, stark verdünnt und mit Essigsäure angesäuert, mit einer frisch bereiteten Lösung von krystallisirtem Zinnsalz in der doppelten Wassermenge versetzt und zum Kochen erhitzt, wird blassgelb. Blauholzextrakt bleibt unter diesen Umständen unverändert, Limaholzextrakt ebenso. Orseille, die mit Blauholzextrakt versetzt ist, wird blaugrau, die mit Limaholz versetzte roth. Zur quantitativen Bestimmung eignet sich diess Verfahren aber nicht.

Die mehr rothe oder blaue Nüancirung der Orseille soll nicht immer von vorwiegender Säure oder Alkali herrühren, die blauen Nüancen lassen sich aber in rothe überführen, wenn man ihnen einige Tropfen Lösung rothen Blutlaugensalzes zumischt. Diess lässt sich finden durch Zerstörung des Farbstoffes mit Chlorwasser und Zusatz einiger Tropfen Eisenvitriollösung, wodurch Berlinerblau entstehen muss.

Zur Werthbestimmung der Orseille kann man die colorimetrische Probe anwenden. Da sehr verschiedene Nüancen von Orseille vorkommen, diese aber schwer unter einander vergleichbar sind, kann die rothe Blutlaugensalzlösung dienen, um zuerst die Farbtöne gleich zu machen. Im Uebrigen kann jedes der oben genannten Colorimeter angewendet werden.

§ 107. **Pikrinsäure.**

Sie soll auf mannichfache Weise verfälscht vorkommen. Man habe darin gefunden:

1) Harzige Substanzen — ausscheidbar durch Lösen in heissem Wasser, Versetzen mit wenig Schwefelsäure und Filtriren;

2) Oxalsäure — Lösen in heissem Wasser, Zusatz von Ammoniak und etwas Chlorcalciumlösung, Sammeln des Niederschlags;

3) Salpeter — Lösen in 10facher Menge heissen Alkohols, Filtriren, Auswaschen mit heissem Alkohol und Abwägen des Rückstandes;

4) Glaubersalz — nachweisbar auf gleiche Weise wie der Salpeter;

5) Zucker — Lösen in Wasser, Sättigen mit kohlensaurem Kali, Verdampfen im Wasserbad zur Trockne, Aufnehmen des Zuckers in heissem Alkohol. — Die gewöhnliche Zuckerprobe soll untauglich sein.

Wenn diese Beimengungen wirklich häufiger in der Pikrinsäure vorkommen, so ist zu bemerken, dass die sub 1, 2 und 3 aufgeführten wahrscheinlich von der Darstellung herrühren.

§ 108. **Ultramarin.**

Man kann in dem Blau des Ultramarin verschiedene Grundtöne unterscheiden: 1) solche mit reinblauem Feuer, 2) solche mit rothem

Feuer, 3) solche mit grünblauem Feuer. Geschmack und Verwendungsart entscheiden über die Wahl der einen oder andern Nüance.

Bei jeder Verwendung aber handelt es sich vor Allem um die Färbekraft oder den Farbenreichthum. Man hat die Erfahrung gemacht, dass Ultramarine, die tiefer gefärbt erscheinen als andre, dennoch weniger Ausgiebigkeit zeigen als letztere. Wir werden sehen, dass diese Erscheinung zum Theil von dem Feinheitsgrad des Pulvers abhängt, indem von zwei gleich erscheinenden Sorten diejenige mehr ausgeben wird, welche feingemahlen ist.

Die verschiedenen Vorschläge zur Ermittlung der Färbekraft der Ultramarine haben das Gemeinschaftliche, dass man abgewogene Mengen des Ultramarin mit abgewogenen Mengen weisser fein vertheilter Körper innig mengt und in der Weise vergleicht, dass man entweder die verschiedenen Mengen des Verdünnungsmittels bestimmt, die nöthig sind, um ein Hellblau von einer gewissen Nüance hervorzubringen, oder dass man eine Skala zur Hand hat, die aus einem Normalultramarin mit verschiedenen Mengen des Verdünnungsmittels hergestellt ist, und den fraglichen Ultramarin mit einer immer gleichbleibenden Menge des Verdünnungsmittels vermischt und die Nummer in der Skala aufsucht, der die Mischung am nächsten steht. Es kommt natürlich sehr darauf an, dass der weisse, zum Verdünnen gebrauchte Zusatz immer selbst auch die nämliche Feinheit habe. Es lassen sich dazu Schlämmkreide, künstlicher schwefelsaurer Baryt, Bleiweiss, Zinkweiss, s. g. Lenzin (eine halloisitähnliche in der Eifel verkommende Substanz) und andre weisse Körper verwenden.

Man kann sich eine Skala entwerfen aus 2 Gramm des weissen Körpers mit 0,5. 0,3. 0,2. 0,1. 0,05. 0,03. 0,02. 0,01. 0,005 und 0,003 Gramm eines Ultramarin der als vorzüglich farbreich anerkannt ist, und bewahrt jedes der Muster in verschlossnen Gläschen auf. Bei Untersuchung einer in Frage kommenden Sorte wägt man 2 Gramm des nämlichen weissen Körpers ab und setzt ihm 0,5 Gramm des Ultramarin zu, mengt gut und vergleicht. Die 10 Stufen der Skala werden nummerirt, die worin auf 2 Gramm Verdünnungsmittel 0,5 Normalultramarin enthalten ist heisst 10grädige und so abwärts. Wäre die in Untersuchung genommene Sorte dem Muster der Skala das 0,1 Normalultramarin enthält am ähnlichsten, so würde man diesen Ultramarin als 7grädig bezeichnen.

Etwas einfacher sind folgende Verfahrensarten.

Guimet, neben *Ch. Gmelin* der Entdecker des Ultramarin, empfiehlt $^1/_{10}$ Gramm von der zu prüfenden Sorte des Ultramarin abzuwägen und zu einer jeden die 6fache Menge, also 0,6 Gramm feinste Schlämmkreide zuzusetzen und genau zu vermengen. Die nach diesem Zusatz am tiefsten erscheinende Probe ist natürlich die beste, werthvollste.

Wenn man ein vergleichendes Maass für den Werth der einzelnen Sorten haben will, so muss man einer jeden so viel vom genannten Weiss zusetzen und innig mengen damit, bis alle die gleiche Farbentiefe zeigen, dann die Proben, bei deren Mengung man jeden Verlust zu vermeiden hat, abwägen. Die schwerste, das meiste Weiss ertragende, ist die beste, und das Verhältniss der Gewichte giebt annähernd die Verhältnisse der Werthe.

Man kann auch, falls man eine nicht hinlänglich feine Waage zu Gebote hat, die Einheit des Gewichts grösser nehmen, z. B. 1 Gramm statt ein Decigramm.

Barreswill verändert das im Prinzip ganz gleiche Verfahren, wie folgt: Er wägt 2 Portionen künstlich durch Fällung erzeugten schwefelsauren Baryt, jede von 20 Gramm, und bringt sie in 2 Reibschalen. Von den zu prüfenden Ultramarinsorten wägt er $^1/_2$ bis 1 Gramm, aber von jeder gleichviel, auf 2 Uhrgläsern. Nun setzt er von der ersten Sorte eine gewisse Menge zu dem Barytpulver und mengt innig durch Reiben damit, bis ein gleichmässiges hellblaues Gemenge entstanden. Mit der anderen Sorte macht er es auf ähnliche Weise, bis die beiden Pulver möglichst gleich sind. Durch Zurückwägen der gebliebenen Reste findet er den Verbrauch an jedem der Ultramarine, welcher im umgekehrten Verhältniss zur Güte derselben steht.

Ausser dem Farbenreichthum kommen aber noch wichtige andere Eigenschaften in Betrachtung, zu deren Prüfung *W. Büchner* sich folgender Methoden bedient.

Die Alaunbeständigkeit, d. h. Unveränderlichkeit in Alaunlösung, erforderlich sowohl beim Färben der Papiermassen als zuweilen beim Zeugdruck. Es werden 0,05 Gramm Ultramarin abgewogen, in ein Reagenzzylinderchen gebracht und ein gemessenes Volum kalter gesättigter Alaunlösung darüber gegossen und öfter damit geschüttelt. Mit allen Sorten, die verglichen werden sollen, wird auf ganz gleiche Weise verfahren. Aus der Dauer, die zur Zerstörung der Farbe nöthig ist, wird auf die Güte geschlossen. Erwärmung der Gläser in einem Wasserbade beschleunigt den Vorgang, auch Zusatz warmer Leimlösung, die gelatinirt und den Ultramarin suspendirt erhält, fördert. Gröbere Ultramarinsorten widerstehen länger als feinere, es ist daher der Versuch auf Farbenreichthum, welche Eigenschaft zumeist von der Feinheit abhängt, vorerst vorzunehmen.

Die Druckfähigkeit hängt mit ab von der Feinheit, da gröbere Pulver leichter sich am Boden der Farbmischung mit Eiweisslösung etc. absetzen und die Streichmesser der Walzdruckmaschinen leichter verderben. Es hilft die Betrachtung des Pulvers mit der Loupe zu einem vorläufigen Urtheil, Einreiben mit dem Finger auf Postpapier soll keine gröbern Theile spüren lassen, und es soll nach dem Abklopfen

des Pulvers ein deutlich blauer Fleck bleiben. Am besten prüft man die Feinheit durch Einwirken auf ein polirtes Messingblech, das dadurch nicht geritzt werden darf.

Der Leimbedarf, um zu Anstrichfarben gebraucht werden zu können, ist bei verschiedenen Ultramarinen verschieden. Man wägt, um diese Eigenschaft zu ermitteln, einige Gramm Ultramarin und eine gewisse Menge trocknen Leim, löst letztern in einem gewissen Volum heissen Wassers und rührt von dieser Lösung zu dem Ultramarin, bis man die rechte Consistenz hat, und macht nun Anstriche. Die Flüssigkeit, welche nicht gebraucht worden wird zurückgemessen und aus ihrem Volum der Leimverbrauch bestimmt. Zugleich wird der trockne Anstrich geprüft ob sich nichts mit dem Finger von demselben abreiben lasse.

Die Satinirfähigkeit des Ultramarin, für Buntpapierfabrikation wichtig, wird geprüft durch Bürsten eines Leimanstrichs auf Papier. Nicht alle Ultramarine sollen Glanz annehmen.

Die Haltbarkeit des Ultramarin gemischt mit Eiweisslösung ist nicht für alle Sorten die gleiche. Einige Sorten sollen mit Eiweiss gemengt nach 12 Stunden schon namentlich im Sommer dickliche Mischung geben und starken Schwefelwasserstoff entwickeln. Ein Ultramarin mag befriedigen nach *Denner*, wenn er mit gleicher Menge Eiweiss und der 5fachen Menge lauwarmen Wassers gemischt und während 18 Stunden in einer Temperatur von 20° C. stehen gelassen nicht eine steife, dicke Masse bildet und nur sehr wenig nach Schwefelwasserstoff riecht.

XIX. Kapitel.

Untersuchung der Zusammensetzung organischer Verbindungen.

Organische Elementaranalyse.

§ 109. Alle organischen Verbindungen haben das Gemeinschaftliche, dass sie durch Hitze zerstört werden. Sie enthalten ohne Ausnahme Kohlenstoff. Die Zerstörung durch Hitze (wenn nicht gleichzeitig Sauerstoff zutritt) erfolgt in den meisten Fällen unter Zurücklassung von Kohlenstoff (Verkohlung). Die Erhitzung in einem Glaskölbchen und Beobachtung, dass kohlige Substanz zurückbleibt, kann daher als Merkzeichen gelten, dass man es mit einer organischen Verbindung zu thun habe. Doch zeigen nicht alle organischen Körper diess Verhalten, einige

sind flüchtig ohne Zersetzung, andere werden zerstört, aber ihre Zersetzungsprodukte sind ohne Rest zu lassen flüchtig. Erhitzt man eine organische Substanz, gemengt mit einem Sauerstoff abgebenden Körper, so liefert sie Kohlensäure, die durch Einleiten in Kalkwasser an dem weissen Niederschlag den sie hervorbringt (siehe § 33) erkannt wird.

Andere Bestandtheile organischer Verbindungen sind Wasserstoff und Sauerstoff. Nicht selten kommt darin Stickstoff vor, dessen Nachweisung durch Mengen der organischen Materie mit Natronkalk und Erhitzen in einem Röhrchen geschehen kann, indem hierbei Ammoniak entwickelt wird.

Einige organische Körper enthalten Schwefel und Phosphor; beide lassen sich finden durch Mengen der gepulverten Substanz mit 8 Theilen wasserfreiem, reinem kohlensaurem Natron und 1 Theil Salpeter und Erhitzen. Im Rückstand lässt sich, wenn die fraglichen Elemente vorhanden waren, Schwefelsäure und Phosphorsäure nachweisen (siehe Kap. III.).

Seltener sind Chlor oder Jod, die sich im Rückstand beim Versuch auf Stickstoffgehalt finden, wenn der Natronkalk ganz rein, d. h. chlorfrei war (siehe Kap. III.).

Endlich kommen vor nichtflüchtige Stoffe, die man, weil sie beim Verbrennen zurück bleiben, Aschenbestandtheile nennt. Die Zerlegung und qualitative Untersuchung eines solchen Aschenrückstandes ist nach Kap. III. vorzunehmen.

§ 110. Die **quantitative** Bestimmung des Kohlenstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs, Schwefels, Phosphors, Chlors, Jods und Sauerstoffs (letzteren durch den Verlust, siehe unten) geschieht durch die Verfahrensarten, die man die organische Elementaranalyse nennt.

Wir dürfen nicht übersehen, dass die Ausführung derselben nach wissenschaftlicher Methode und mit möglichster Genauigkeit geschehen muss, wenn ihr Ergebniss wirklichen Werth haben soll. Es liegt vielleicht eine solche Analyse ausserhalb dem Kreise technischer Arbeiten; allein als ein unbestrittenes Hülfsmittel zur Lösung technischer Aufgaben dürfen wir die Beschreibung der hierher gehörenden Operationen und Geräthschaften nicht übergehen.

§ 111. Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Der Theil der Arbeit einer organischen Elementaranalyse, welcher die Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes bezweckt, ist nichts weiter als eine Verbrennung, die auf die Weise ausgeführt wird, dass man die Verbrennungsprodukte (Kohlensäure vom Kohlenstoff, und Wasser vom Wasserstoff, beide durch Sauerstoffaufnahme entstanden) auffängt, ihrer Menge nach bestimmt, und aus ihrem

Gewicht, da ihr Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt unveränderlich und bekannt ist, die letzteren Grundstoffe berechnet.

Die Hülfsmaterialien zur Ausführung einer solchen Analyse zerfallen *a*) in solche, die Sauerstoff liefern.

Hierher gehört 1) Kupferoxyd wohl ausgeglüht und in Körnerform von beinahe Erbsengrösse. Es wird erhalten durch Ausglühen von salpetersaurem Kupferoxyd in einem hessischen Tiegel, bis alle Säure entwichen und die zurückbleibende schwarze Masse etwas zusammengebacken ist, Zerstossen derselben und Absieben des feinen Pulvers, sowie Ausscheiden der gröbern Körner.

2) Sauerstoffgas in einem Gasometer (Fig. 39 *a*). Dasselbe soll chlorfrei sein und muss, ehe es zu der organischen Materie tritt, von Kohlensäure und Feuchtigkeit mittelst Hindurchleitens durch hufeisenförmig gebogene, mit Chlorcalciumstücken und Aetzkalistücken gefüllte und durch Kautschukschlauchstücke miteinander luftdicht verbundene Glasröhren (Fig. 39 *b*) sorgfältig befreit werden. Oft bringt man in *b* auch noch ein Röhrchen mit Schwefelsäure zur Trocknung des Sauerstoffgases an;

b) in solche Substanzen, in welchen die gas- oder dampfförmigen Verbrennungsprodukte fixirt werden.

3) Für die gebildeten Wasserdämpfe dient Chlorcalcium ebenfalls in erbsengrossen Stücken. Die Lösung des Salzes wird zur Trockne verdampft und der Rückstand so lange erhitzt, bis er eine weisse zusammenhängende, nicht mehr Wasser abgebende Masse bildet, aber nicht geschmolzen. Diese Masse wird zerstossen, gesiebt und der Theil, welcher das rechte Korn hat, zu der Analyse angewendet.

4) Für die Kohlensäure dient Aetzkalilauge von 1,25—1,35 spez. Gewicht. Durch Aetznatronlauge kann diese nicht ersetzt werden.

5) Um sowohl Kohlensäure als Wasserdunst zu binden, Aetzkalistückchen von Erbsengrösse.

c) Der Apparat zur Erhitzung, zur Aufnahme sowohl der organischen Substanz, als der oben *a* und *b* genannten Materialien und der durch die Verbrennung gebildeten Zersetzungsprodukte.

6) Zur Aufnahme der organischen Substanz, wenn sie fest, oder zwar flüssig aber nicht flüchtig ist, dient ein Platinschiffchen von etwa 2″ Länge und 3‴ Breite; oder wenn die Substanz flüssig und flüchtig ist Glaskügelchen, die aus einem Glasrohr vor der Lampe ausgezogen sind und in einen etwa 1″ langen offnen Schweif endigen. Sie sollen etwa $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ C.C. Wasser fassen können.

7) Eine Verbrennungsröhre aus böhmischem, schwerschmelzbarem Glas. Dieselbe soll etwa 0,5″ dick und nicht zu dünnwandig sein. Man braucht zur Analyse ein Stück von etwas mehr als 2′ Länge. Dieses wird zuerst gut im Innern gereinigt, dann an einem Ende ausgezogen wie

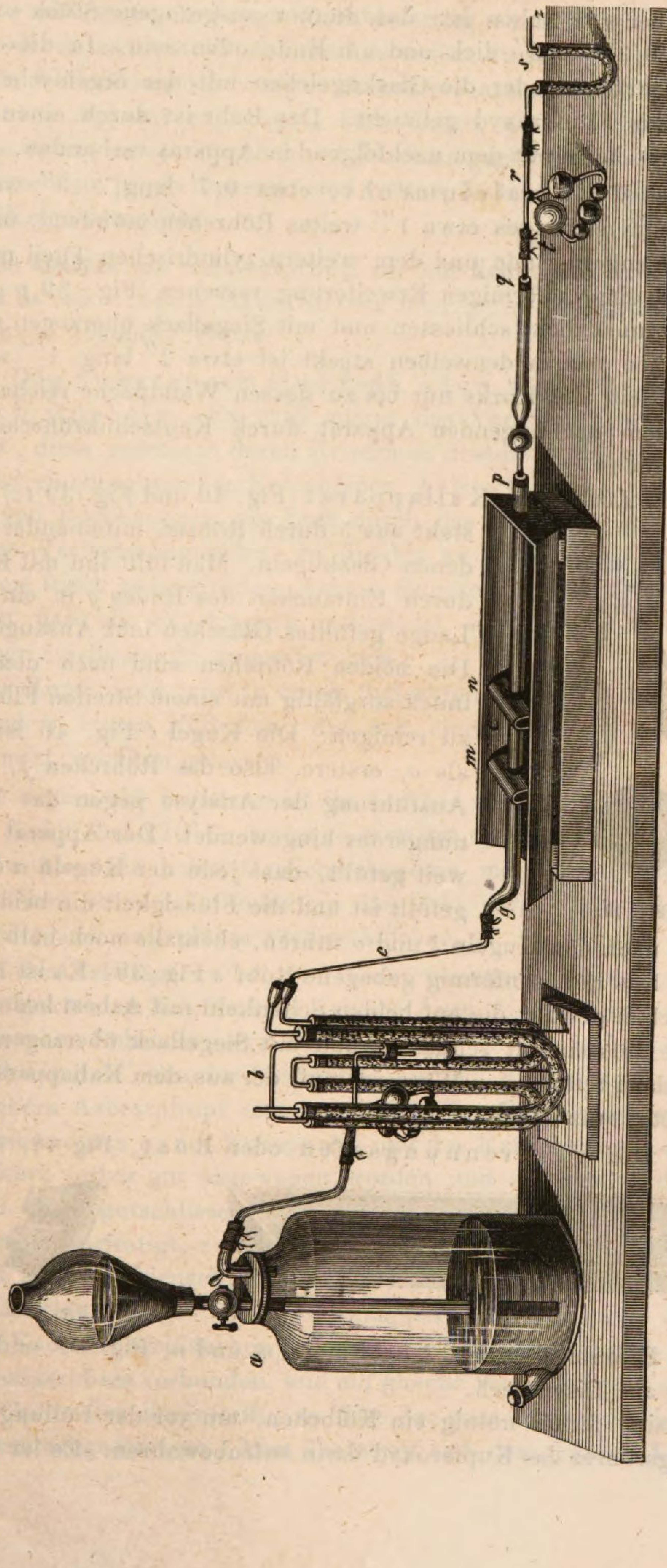


Fig. 39.

in Fig. 39 bei *g* zu sehen ist, das dünner ausgezogene Stück soll etwa 0,5′ lang, 0,2″—0,3″ dick und am Ende offen sein. In diese Röhre wird das Schiffchen oder die Glaskügelchen mit der organischen Substanz und das Kupferoxyd gebracht. Das Rohr ist durch einen durchbohrten Kork bei *p* mit dem nachfolgenden Apparat verbunden.

8) Das Chlorcalciumrohr, etwa 0,7′ lang, 0,3″ weit, am einen Ende in ein enges etwa 1‴ weites Röhrchen mündend, und zwischen dem engern Ende und dem weitern zylindrischen Theil mit einer kugel- und einer eiförmigen Erweiterung versehen (Fig. 39 *p q*). Der Kork bei *q* muss dicht schliessen und mit Siegellack überzogen werden. Das Röhrchen das in demselben steckt ist etwa 2″ lang, 1‴ weit, auf der innern Seite des Korks nur bis zu dessen Wandfläche reichend, und wird mit dem nachfolgenden Apparat durch Kautschukröhrchen luftdicht verbunden.

9) Der *Liebig*'sche Kaliapparat (Fig. 40 und Fig. 39 *tz*). Er besteht aus 5 durch Röhren miteinander verbundenen Glaskugeln. Man füllt ihn mit Kalilauge durch Eintauchen des Endes *g* in ein mit der Lauge gefülltes Gläschen und Ansaugen bei *f*. Die beiden Röhrchen sind nach dem Füllen innen sorgfältig mit einem Streifen Fliesspapier zu reinigen. Die Kugel *t* Fig. 40 ist grösser als *o*, erstere, also das Röhrchen *f*, wird bei Ausführung der Analyse gegen das Verbrennungsrohr hingewendet. Der Apparat wird soweit gefüllt, dass jede der Kugeln *a b c* zu ³/₄ gefüllt ist und die Flüssigkeit die beiden Röhrchen, die nach den Kugeln *t* und *o* führen, ebenfalls noch halb füllt.

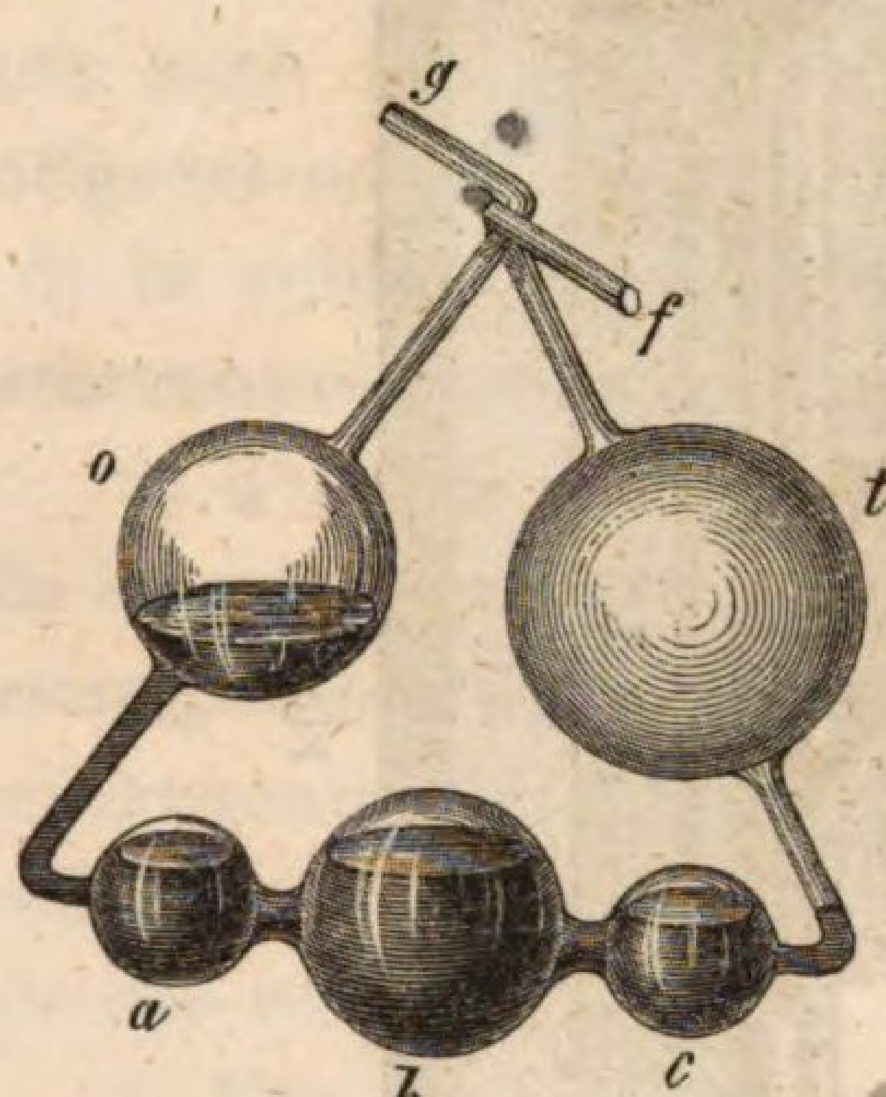
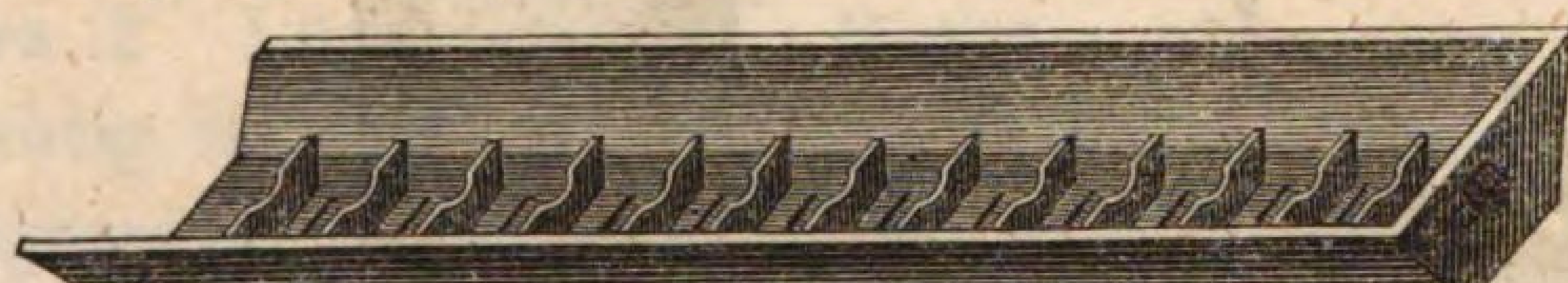
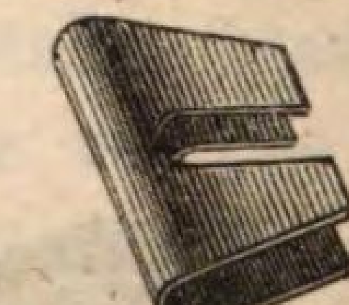


Fig. 40.

10) Das hufeisenförmig gebogene Rohr *s* Fig. 39. Es ist mit Aetzkalistückchen gefüllt, die auf beiden Schenkeln mit Asbest bedeckt sind; die Korke müssen gut schliessen und mit Siegellack überzogen werden. Es dient dazu Spuren von Wasserdampf, der aus dem Kaliapparat Fig. 39 verdunstete, aufzufangen.

11) Der Verbrennungsofen oder Rost, Fig 41, etwa 2,5′


Fig. 41.


Fig. 42.

lang von Eisenblech nebst 2 Schirmen (*m* und *n*, Fig. 39 und Fig. 42) ebenfalls aus Eisenblech.

Es sind ferner nöthig ein Kölbchen, um vor der Füllung des Verbrennungsrohres das Kupferoxyd darin aufzubewahren. Es ist mit einem

Kork zu schliessen, in dessen Durchbohrung ein Chlorcalciumröhrchen steckt, damit es nicht Feuchtigkeit anziehen könne. Eine Saugpipette, um nach Vollendung der Analyse bei *s* etwas atmosphärische Luft durch den ganzen Apparat zu saugen, eine Zange, einige Kautschukröhren, Seidenschnüre, einige Büschel von frischausgeglühtem Asbest als luftdurchlassende Pfropfe dienend, sind weitere Zubehörden zur Ausführung einer Elementaranalyse.

Die **Analyse** von Substanzen die nur **Kohlenstoff** und **Wasserstoff**, oder ausser diesen Elementen nur noch **Sauerstoff** enthalten, geschieht in folgender Weise.

α. Die Substanzen sind fest, oder, wenn flüssig, nicht für sich flüchtig. Es wird zuerst das Verbrennungsrohr gut getrocknet; diess geschieht durch Erwärmen desselben auf einem Sandbad oder über einem schwachen Kohlenfeuer, Aufstecken eines Chlorcalciumrohres und Durchsaugen von Luft durch das Chlorcalciumrohr und die erwärmte Verbrennungsröhre, in die bis an die Stelle *g* ein lockerer Pfropf aus frisch ausgeglühtem Asbest eingeschoben ist. Nachdem man sicher ist, dass alle Feuchtigkeit entfernt ist, wird die Spitze bei *g* rasch über einer Spirituslampe zugeschmolzen.

Das Kupferoxyd wird in einem bedeckten hessischen Tiegel ausgeglüht und in einem Kölbchen, das mit einem Chlorcalciumrohr verschlossen ist, erkalten gelassen.

Die organische Substanz ist im Luftbad oder Luftwasserbad (siehe Kap. I. S. 12) bei 120° C. so lange erwärmt worden, bis sie nach wiederholtem Abwägen keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Man bringt von derselben etwa 0,3 Gramm in das kurz vorher mit Salpetersäure ausgekochte und ausgeglühte Platinschiffchen.

Auf den Asbestpfropf bei *g* im Verbrennungsrohr füllt man 3″—4″ von dem gekörnten Kupferoxyd, schiebt dann das Platinschiffchen mit der organischen Substanz sorgfältig hinein und füllt das Rohr mit Kupferoxyd voll bis 1,5″ von der Mündung; auf das Kupferoxyd stopft man einen lockern Asbestpfropf und legt es auf den Verbrennungsrost. Das Chlorcalciumrohr *p q*, der Kaliapparat und das Kaliröhrchen *s* sind jedes für sich kurz vorher gut abgewogen worden und ersteres wird nun bei *p* mittelst eines gutschliessenden und getrockneten Korks an das Verbrennungsrohr befestigt, *z* wird zwischen *q* und *s* durch Kautschukröhrchen und starke Seidenschnüre eingeschaltet. Der Rost steht hohl auf einer Backsteinunterlage. Der Trockenapparat *b* wird durch die Röhre *c* mittelst Kautschukschläuchen luftdicht mit dem zugeblasenen Ende des Verbrennungsrohres verbunden, und auf gleiche Weise dessen Verbindung mit dem Gasometer hergestellt, so dass der ganze Apparat wie Fig. 39 zeigt zusammengesetzt ist. Man überzeugt sich vom dichten Verschluss

aller Verbindungsstellen durch Nähern einer glühenden Kohle gegen die Kugel *t* des Kaliapparates. Es wird dadurch etwas Luft ausgetrieben. Entfernt man den erwärmenden Körper, so kühlt sich die Kugel wieder ab und es steigt Kalilauge in diese Kugel. Ist die Verbindung aller Theile so beschaffen, dass keine äussere Luft eintreten kann, so behält die Lauge den etwas höhern Stand in der Kugel *t*, und man schreitet in diesem Falle zur Verbrennung. Es wird zuerst die Stelle des Verbrennungsrohres, an welcher die organische Substanz liegt, nach rechts und links durch die Schirme *m* und *n* abgesperrt, dann legt man einige Kohlen an die Stelle zwischen *m* und *g* und deren so viele zwischen *n* und *p*, dass das Rohr und das Kupferoxyd darin ins Rothglühen kommen. Nachdem man nun auch zwischen *z* und *m* etwas stärker durch Zulegen von Kohlen (die man glühend vorräthig in der Nähe haben muss) erhitzt hat (wobei zu achten ist, dass sich in der zugeblasenen Spitze nicht Feuchtigkeit anlege, was am sichersten vermieden wird, wenn man den Schlauch, der vom Trockenapparat *b* herführt, abzieht und erst dann an *g* befestigt, wenn Sauerstoff eingeleitet werden soll), entfernt man den Schirm *n* und legt wenig Kohlen an seine Stelle, und mit Zulegen von neuen allmälig gegen *m* hin fortfahrend bewirkt man die Zersetzung der organischen Substanz. Diese Zersetzung muss unter allen Umständen langsam vor sich gehen; man beobachtet den Gang der Zersetzung, beziehungsweise Verbrennung, an der Geschwindigkeit, mit der sich die durch die Kalilauge bei *z* hindurch strömenden Blasen von Kohlensäure einander folgen. Es darf der Fortgang der Verbrennung für richtig angesehen werden, wenn etwa alle Sekunden eine Blase in die untern Kugeln des Apparates *z* eintritt. Wenn das ganze Rohr ins Glühen gebracht worden ist, und die Kohlensäureentwicklung nachlässt, so dass die Lauge beginnt in die Kugel *t* zu steigen, so erwärmt man unter *g* mittelst einer Kohle, bricht das spitz ausgezogene, luftdicht in den Kautschukschlauch gesteckte Ende des Verbrennungsrohres mit einer Zange ab, öffnet sehr langsam den Hahn des Gasometers und lässt unter lebhaftem Glühenderhalten des Verbrennungsrohres Sauerstoff in ganz schwachem Strome eintreten.

Ist diess einige Zeit lang geschehen und bemerkt man, dass das Platinschiffchen leer und hellrothglühend ist, so hängt man das Verbindungsrohr *c* nachdem der Gasometerhahn geschlossen worden aus und fügt ein einfaches Chlorcalciumrohr an dasselbe (welches gewöhnlich isolirt an dem Apparate *b* befestigt ist), saugt bei *s* durch die dort angesteckte Saugpipette etwas atmosphärische Luft durch den Apparat und nimmt nun *s r* und *p q* ab, um sie nach dem Erkalten zu wägen. Die Gewichtszunahme von *p q* ist Wasser, die von *s* und *z* Kohlensäure.

β. Eine flüssige und flüchtige Verbindung wird nicht im Platinschiffchen in das Verbrennungsrohr eingeführt, sondern man füllt

sie in ein trocknes gewogenes Glaskügelchen (siehe in diesem § *c* 6), durch Erwärmen desselben, Eintauchen der offnen Spitze, dass Flüssigkeit aufsteige, Wiedererwärmen und Eintauchen bis es beinahe gefüllt ist, Zuschmelzen der Spitze. Das Kügelchen wird äusserlich gut abgetrocknet, abgewogen, nächst der Spitze ein zarter Feilstrich gemacht, und vor die gleiche Stelle im Verbrennungsrohr geschoben, wohin im vorigen Falle das Platinschiffchen kam. Die Spitze wird vorher abgebrochen, was leicht und ohne Verlust durch den Feilstrich geschehen kann.

Die Verbrennung wird ganz wie bei *a* geleitet, mit dem einzigen Unterschiede, dass man wegen der Flüchtigkeit der Substanz die Erwärmung zwischen *m* und *n* allmäliger vornimmt.

Die Berechnung der prozentischen Zusammensetzung geschieht auf folgende Weise:

Das gefundene Wasser sei w, es enthält 11,11 % Wasserstoff, also ist

$$(100 : 11{,}11 = w : x)$$

x der Wasserstoffgehalt in der Menge Substanz die verbrannt worden.

Die Kohlensäure enthält 27,27 % Kohlenstoff, es sei k die gefundene Menge Kohlensäure, so ist

$$(100 : 27{,}27 = k : y)$$

y der Kohlenstoffgehalt in der verbrannten Menge der Substanz.

$x + y$ werden addirt. War m das ganze Gewicht der verbrannten Substanz und enthielt sie Sauerstoff, so ist $m - (x + y)$ = dem Sauerstoffgehalt.

Nun werden der gefundene Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff auf hundert Theile der organischen Substanz umgerechnet.

§ 112. Analyse **stickstoffhaltiger Substanzen**, d. h. solcher, die ausser Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff noch Stickstoff enthalten.

Der Kohlenstoff und Wasserstoff derselben wird ganz in derselben Weise bestimmt, wie im vorigen § angegeben ist. Eine einzige Abweichung liegt in der Füllung des Verbrennungsrohres. Die stickstoffhaltigen Körper können beim Verbrennen leicht Stickoxyd oder salpeterige Säure liefern, diese würden ohne besondere Vorkehren vom Kali absorbirt und somit als Kohlensäure in Rechnung kommen. Man verhindert diess, wenn man nach dem Einschieben der Glaskugel oder des Schiffchens etwa 4″ hoch Kupferoxyd ins Verbrennungsrohr bringt, darauf aber eine ebenso hohe Schichte fein vertheilten metallischen Kupfers und zuletzt bis 1,5″ vor der Oeffnung des Rohres wieder Kupferoxyd. Die Sticksauerstoffverbindungen werden durch das glühende Kupfer zerlegt und der Stickstoff streicht durch die Kalilauge hindurch. Das Kupfer wird am besten durch Erhitzen einer gewissen Menge gekörnten Kupferoxyds in einem Glasrohr, in einem Strome trocknen Wasserstoffgases und Erkaltenlassen in diesem Apparate vorgenommen.

Der Stickstoff in diesen Substanzen wird auf verschiedene Weise bestimmt, als Gas oder durch Bildung von Ammoniak und Bestimmung dieses basischen Körpers auf eine der Kap. VII. angegebenen Arten. Die Bestimmung des Stickstoffs in Gasform erfordert mehr Uebung und Einrichtungen als diejenige, wobei man Ammoniak zu bilden und zu bestimmen hat. Jene ist für einige wenige Fälle die allein taugliche und genaue Resultate liefernde, diese aber für bei weitem die meisten technischen Zwecke völlig ausreichend.

Wir beschreiben daher nur diese letztere.

Die Erzeugung von Ammoniak aus dem Stickstoff organischer Substanzen erfolgt am leichtesten unter Einfluss der Hitze und durch Gegenwart starker alkalischer Basen oder alkalischer Erden. Erstere schmelzen allzu leicht, desshalb wendet man ein Gemenge an, das aus gebranntem Kalk (2 Theilen) und Aetznatronlauge (1 Theil NaOHO enthaltend) durch Mengen, Eintrocknen und Erhitzen in einem hessischen Tiegel bereitet und wohlverschlossen aufbewahrt wird.

Die Verbrennungsröhre ist von schwerschmelzbarem Glase, etwa 1,5′ lang und hat die Form Fig. 43.



Fig. 43.

Man mengt in einem erwärmten Porzellanmörser von dem Natronkalk eine solche Menge, welche etwa der Hälfte der Glasröhre entspricht, mit der gepulverten, abgewogenen, organischen Substanz, füllt dann, nachdem ein Asbestpfropf eingeschoben worden, in die Verbrennungsröhre unten 1″ hoch solchen Natronkalk allein, alsdann das im Mörser gemachte Gemisch, reibt den Mörser mit einer frischen Menge sauber aus, und giebt dann noch so viel Natronkalk in das Verbrennungsrohr, dass dasselbe bis auf ein Zoll von der Mündung gefüllt ist, und legt einen Asbestpfropf darauf. Die Röhre wird auf den Tisch aufgestossen, dass sich über der Füllung ein leerer Kanal bildet, alsdann in den Rost gelegt, und nach *Nöllner* mit 3 Gläschen verbunden, deren Form und Einrichtung Fig. 44 zeigt.

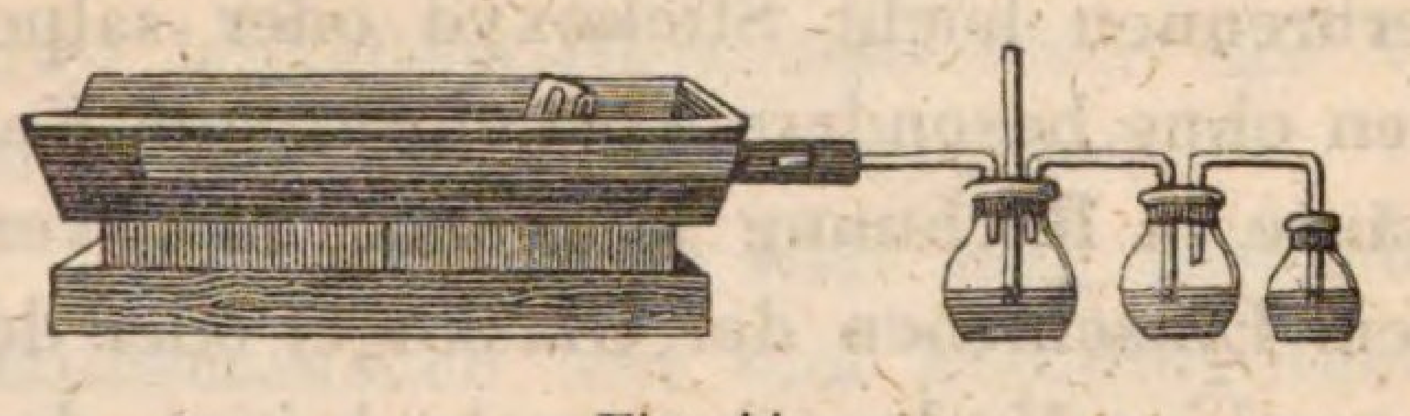


Fig. 44.

Es sind die letzteren sogenannte Opodeldoggläser mit sehr guten elastischen Korken (Champagnerkorke sind sehr geeignet dazu). Der Kork des ersten Glases ist dreimal, der des zweiten zweimal, der des dritten einmal durchbohrt. Das erste Gläschen enthält ein senkrechtes Sicherheitsrohr, die knieförmige Zuleitungsröhre taucht nicht in die Flüssigkeit, im zweiten und dritten Gläschen jedoch ist diess der Fall. Die Glasröhren sind nicht zu schwach und die Ränder derselben nicht scharf. Im dritten Gläschen schliesst der Kork nicht dicht an die Röhre.

Die drei Gläschen werden etwa zur Hälfte gefüllt mit Normalschwefelsäure (siehe Kap. II. § 14, 3). Man feuert, allmälig mit dem Schirm von vorn nach hinten rückend, wie oben bei der Kohlen- und Wasserstoffbestimmung angegeben. Das sich entwickelnde Ammoniak wird von der verdünnten Schwefelsäure gebunden. Gegen Ende der Operation werden die Kohlen auf dem Roste stärker angefacht, es bildet sich Wasserstoffgas, wodurch das Ammoniak vollständig in die Schwefelsäure getrieben wird, und die Substanz im Rohr ziemlich weiss geworden sein soll. Nach dem Erkalten des Apparates nimmt man denselben auseinander, bringt den Inhalt der Gläser in ein Becherglas, in welches man auch das Nachspühlwasser giesst, das man braucht um die Gläschen von Säure völlig zu reinigen. Der Gehalt der freien Schwefelsäure wird durch Titriren bestimmt (nach Kap. VI. Acidimetrie) und daraus der Gehalt an Ammoniak berechnet, der einen Theil der Schwefelsäure gebunden hat. Es versteht sich von selbst, dass das Volum der Normalschwefelsäure, welche man in die 3 Gläschen füllte, bekannt sein muss; man muss zu diesem Ende die Normalschwefelsäure mittelst einer genauen Pipette in die Gläser füllen und sich die Menge derselben bemerken.

Hat man z. B. 30 C.C. Normalschwefelsäure angewendet, braucht man aber nur zum Sättigen derselben 20 C.C. Normalnatron, so waren 10 C.C. der Schwefelsäure an Ammoniak gebunden. Im C.C. Normalschwefelsäure ist aber 0,049 Gramm Schwefelsäurehydrat enthalten, in 10 C.C. also 0,49, diese entsprechen 0,17 Ammoniak in 0,14 Stickstoff. Auf diese Weise lässt sich leicht der Stickstoffgehalt der organischen Substanz berechnen. Der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt derselben sind vorher bestimmt und auf Prozente berechnet. Man thut das letztere auch für den Stickstoff, addirt die 3 Bestandtheile, das Fehlende zu 100 ist der Sauerstoff.

Anstatt der drei Gläschen lässt sich auch nach dem Vorschlag von *Varentrapp - Will* der Apparat Fig. 45 vor das Verbrennungsrohr an-



Fig. 45.

fügen. Die Füllung desselben geschieht durch Auspipettiren von etwa 20 C.C. Normalschwefelsäure in ein Becherglas, Eintauchen der Spitze *c* des Kugelapparates in dieselbe, Anlegen des Mundes bei *d*, Aufsaugen

bis auf wenige C.C., Zurücktropfenlassen des noch anhängenden Tropfens in das Becherglas und Wiederzusammenschütten des Inhaltes des Kugelapparates und Ausspühlen desselben in das Becherglas und Vornehmen der Titriranalyse wie oben angegeben.

§ 113. Für die Mengebestimmung des Schwefels sind zweierlei Arbeiten nöthig: 1) muss gesorgt werden, dass seine Gegenwart das Resultat der Kohlen- und Wasserstoffbestimmung nicht stört; 2) muss der Schwefel selbst bestimmt werden.

Das erstere geschieht dadurch, dass man an dem Verbrennungsapparat (siehe Fig. 39 S. 285) zwischen dem Chlorcalciumrohre und dem Kaliapparat ein *U* förmiges Röhrchen anbringt, worin Bleisuperoxyd ist. Dieses hält die schweflige Säure, die sich im Verbrennungsrohr bildet, zurück, so dass sie nicht in den Kaliapparat treten kann, und nicht dort als Kohlensäure in Rechnung kommt.

Die Bestimmung des Schwefels geschieht dadurch, dass man eine abgewogene Menge der gut getrockneten Substanz mit einem Gemisch von 2 Theilen kohlensaurem Baryt mit 1 Theil Kalisalpeter zusammenreibt, und in eine enge, etwa 6 Zoll lange, unten zugeblasene Glasröhre von schwer schmelzbarem Glas bringt, und mit dem nämlichen Salzgemisch bedeckt, alsdann dasselbe im Roste, wie er zur Elementaranalyse dient, von vorn nach hinten allmälig mit glühenden Kohlen umgiebt. Der Schwefel wird in Schwefelsäure umgewandelt und diese an Baryterde gebunden. Man reinigt das erkaltete Glasrohr sorgfältig von Asche, stellt es in einen etwas höhern und weitern Zylinder, füllt diesen mit verdünnter Salzsäure, worin sich alles löst, mit Ausnahme schwefelsauren Baryts, der als weisses unlösliches Pulver zurückbleibt, das man auf einem Filter sammelt. Es wird mit Wasser nachgewaschen, das Filter getrocknet, der Inhalt mit Vorsorge gegen Verlust in einen Platin- oder Porzellantiegel geschüttet, das Filter auf dem Deckel des Tiegels, oder einem Blech verbrannt, die Asche ebenfalls in den Tiegel gebracht, erhitzt und das Gewicht bestimmt, der Niederschlag enthält 13,73 % Schwefel.

Die Einführung des gefundenen Schwefelgehaltes in die prozentische Zusammensetzung geschieht wie die des Stickstoffs.

§ 114. Um **Chlor-**, **Brom-** oder **Jodhaltige** organische Materien zu verbrennen, muss gesorgt sein, dass das Chlor im Verbrennungsrohr zurückgehalten und nicht in den Kaliapparat getrieben werde. Diess geschieht dadurch, dass man in das mit Kupferoxyd und organischer Substanz gefüllte Verbrennungsrohr obenauf eine mehrzöllige Schicht metallischen Kupfers bringt, das man während der Verbrennung nur in dem Grade warm erhält, dass sich kein Wasser in seiner Umgebung verdichten kann. Dasselbe hält das Chlor etc. zurück.

Die Bestimmung von Chlor, Brom und Jod wird bewerkstelligt durch Mischen einer abgewogenen Menge der organischen Substanz mit reinem Aetzkalk und Glühen, wodurch Chlor-Brom oder Jodcalcium gebildet wird, aus welchen Chlor, Jod oder Brom nach Kap. V. bestimmt werden.

XX. Kapitel.

Brennmaterialien, Untersuchung der Heitzkraft derselben.

§ 115. Es giebt zwei prinzipiell ganz verschiedene Methoden die Heitzkraft oder den Wärmeeffekt eines Brennmaterials zu bestimmen.

Die eine Methode können wir die direkte nennen, sie besteht darin, dass man den Brennstoff verbrennt und durch irgend ein Mittel den Effekt zu messen sucht, den die bei der Verbrennung entwickelte Wärme hervorbringt.

Die zweite Methode besteht darin, dass man aus der vorher ermittelten chemischen Zusammensetzung den Heitzeffekt zu berechnen sucht. Es stützt sich diese Rechnung auf gewisse physikalische und chemische Lehrsätze, man bezeichnet den »berechneten Heitzeffekt« desshalb auch als den »theoretischen Heitzeffekt«.

In beiden Fällen bedarf man eines Mittels, um die Wirkung der Verbrennungswärme zu messen.

Das bis jetzt als das sicherste erkannte Mittel zur Bestimmung der Effekte ist die thermometrische Messung der Erwärmung, die ein gewisses Gewicht Wasser erfährt, wenn man ihm die erzeugte Verbrennungswärme so viel als immer möglich zuführt. Mit der Messung ist es aber begreiflich nicht gethan, sondern um verschiedene Messungen untereinander vergleichbar zu machen, bedarf man eines Ausdrucks, der alle auf die gleiche Einheit zurückführt. Die am allgemeinsten angenommene Ausdrucksweise ist folgende: Man nennt Wärmeeinheit oder Calorie diejenige Wärmemenge, welche erfordert wird, um 1 Gramm, 1 Pfund, 1 Kilogramm, kurz eine festgesetzte Wassermenge um einen Grad Celsius zu erwärmen. In unserm Falle ist es gleichgültig, welches Wassergewicht als Grundlage gewählt werde, es versteht sich aber von selbst, dass das nämliche Gewicht auch als Einheit diene für die zu untersuchenden Heitzstoffe, d. h. die gewonnenen Resultate in der Weise ausdrücke: 1 Gramm Brennmaterial bringt in 1 Gramm Wasser, 1 Kilogramm Brennmaterial in 1 Kilogramm Wasser die Erwärmung von x^0 C. hervor.

Es werden die Wärmeeffekte der Brennmaterialien vielfach namentlich zu wissenschaftlichen Zwecken nach Calorien ausgedrückt. Doch sind von dieser Bezeichnungsweise wesentliche Abweichungen von den Praktikern gemacht worden, wohl in der Absicht einen Ausdruck zu haben, der den Nutzeffekt, den die Praxis bei Verwendung von Brennmaterial macht, direkter angiebt.

Es wird in den grossen Arbeiten z. B. von *Brix* über die Brennmaterialien Preussens, von *Hartig* über die Brennmaterialien Sachsens u. s. w. der Wärmeeffekt derselben durch die Quantitäten Wasserdampf gemessen, welche durch ein gewisses Gewicht des Heitzstoffes erzeugt werden können. Würde bei dieser veränderten Terminologie Wasser von 0° und Dampf von 100° als Grundlage genommen, so wäre die Reduktion der einen Ausdrucksweise in die andere nicht schwer. Es steht fest, dass, um eine Gewichtseinheit Wasser von 0° C. auf 100° C. zu erwärmen, hundertfach mehr Wärme erfordert wird, als zur Erwärmung dieser Gewichtseinheit Wassers um 1° C. Ferner ist bekannt, dass zur Umwandlung einer Gewichtseinheit Wassers von 100° C. in Dampf von 100° C. 540 (in runder Zahl) Wärmeeinheiten nöthig sind, dass also, um eine Gewichtseinheit Wasser von 0° C. in Dampf von 100° C. zu verwandeln, im Ganzen 640 Wärmeeinheiten erfordert werden. Unter der angegebenen Voraussetzung, dass z. B. der Heitzeffekt von 1 Pfd. ganz trockner Holzkohle = 8 angegeben wäre, d. h. dass 1 Pfd. dieser Kohle 8 Pfd. Wasser von 0° in Dampf von 100° zu verwandeln vermöchte, wäre der Effekt dieser Kohle in Calorien ausgedrückt $= 8 \times 640 = 5120$.

Die Angaben, die sich in den genannten sehr werthvollen Arbeiten finden, sind jedoch auf etwas andere Grundlagen gestellt.

Brix z. B. drückt die Heitzkraft nach Pfunden Dampf von 90° R. = 112,5° C., *Hartig* nach Pfunden Dampf von 150° C. aus. Beide nehmen aber Wasser von 0° C. an.

Der Fehler, den man übrigens macht, wenn man die Angaben von *Brix* oder *Hartig* mit 640 multiplizirt um sie in Calorien zu übersetzen, ist nicht gross, und kann mit Rücksicht auf andere viel bedeutendere Fehlerquellen, die bei solchen Versuchen nicht zu vermeiden sind, leicht übersehen werden.

Es erfordert die Erzeugung von Dämpfen von 100° aus Wasser von 0° C. 637

„ „ „ „ 112° aus Wasser von 0° C. 640,6

„ „ „ „ 150° aus Wasser von 0° C. 652,2 Calorien und mit diesen Zahlen müssten die Ausdrücke von *Brix* und *Hartig* multiplizirt werden, um sie mit den wissenschaftlich gebräuchlichen genau vergleichbar zu machen.

§ 116. **Die direkten Heitzkraftbestimmungen.**

Es sind hier zu unterscheiden *a*) diejenige Methode, in welcher es auf Uebertragung aller sich entwickelnden Wärme auf das Wasser, an dessen Temperaturerhöhung der Wärmeeffekt gemessen werden soll, abgesehen ist. Es ist diess die Wärmeeffektsbestimmung mittelst des Calorimeters. Diess Instrument ist in sehr von einander abweichenden Construktionen ausgeführt worden. Eine ziemlich einfache und für unsere Zwecke passende ist in Fig. 46 — 49 dargestellt.

Fig. 46 Vorderansicht, *a*, *b*, *c*, *d* Wasserkasten von verzinntem

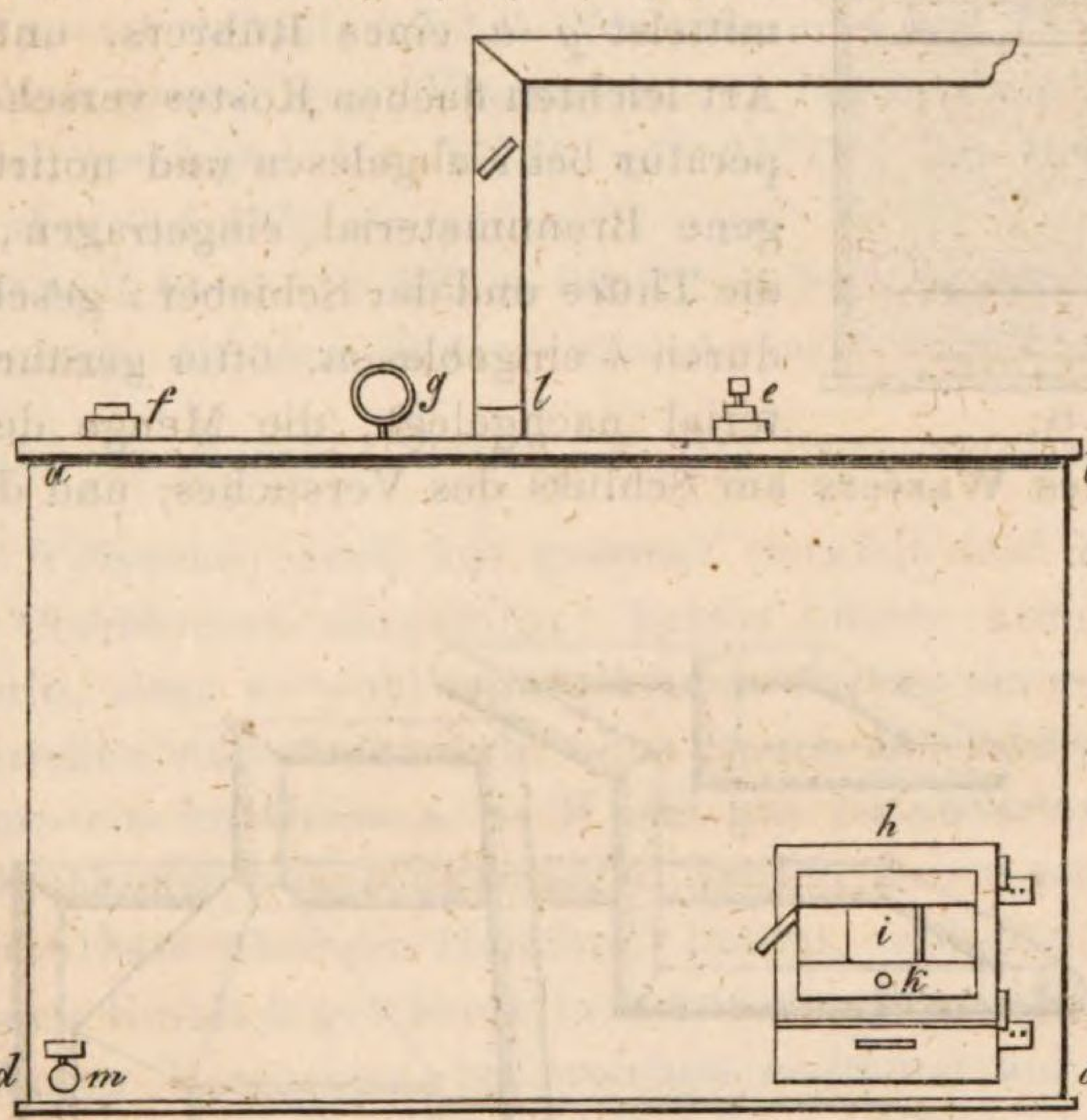


Fig. 46.

Blech, etwa 100 Liter Wasser fassend und bis zum Deckel gefüllt, *e* Oeffnung im Deckel für Einsenkung eines Thermometers, *g* Griff eines Rührers (Fig. 47 *a*), *h* Heitzthüre für den Verbrennungsraum

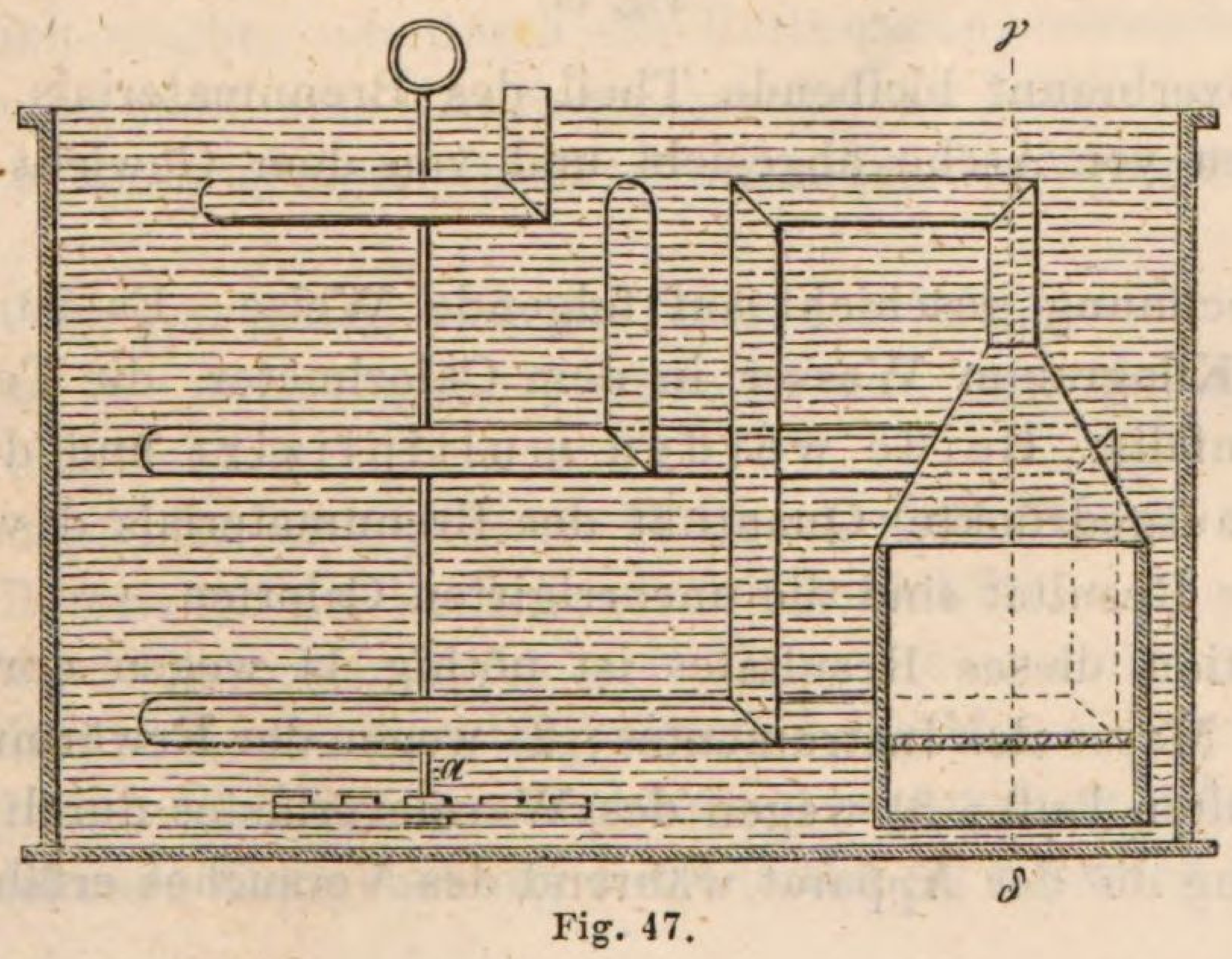


Fig. 47.

(Fig. 49 *z*), *i* Schieber in der Thüre zum Nachtragen und Richtiglegen des Brennmaterials auf dem Roste, *k* eine Oeffnung zum Einführen der Spitze eines Blasebalges, *n* Hahn zum Ablassen des Wassers.

Fig. 47 Durchschnitt. Fig. 48 ebenfalls nach γ. δ in Fig. 47.

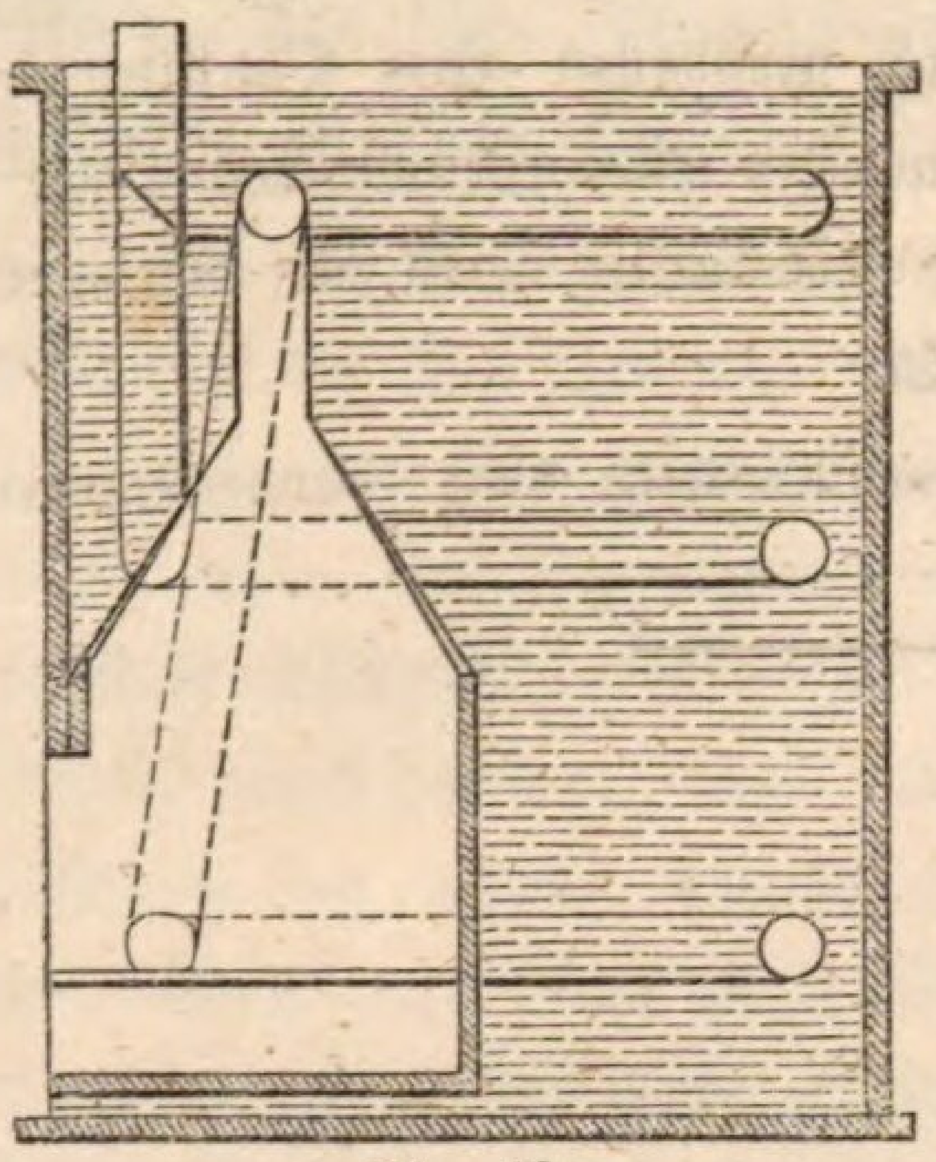


Fig. 48.

Fig. 49 der Heitzraum und Kanal für die Verbrennungsprodukte, von einer Gesammtlänge von 6 Meter.

Bei dem Versuch wird der Kasten beinahe ganz mit Wasser gefüllt, diess umgerührt mittelst *g a* eines Rührers, unten mit einer Art leichten flachen Rostes versehen, die Temperatur bei *e* abgelesen und notirt, das gewogene Brennmaterial eingetragen, entzündet, die Thüre und der Schieber *i* geschlossen, Luft durch *k* eingeblasen, öfter gerührt, Brennmaterial nachgelegt, die Menge desselben, die Temperatur des Wassers am Schluss des Versuches, und die Dauer des letztern notirt.

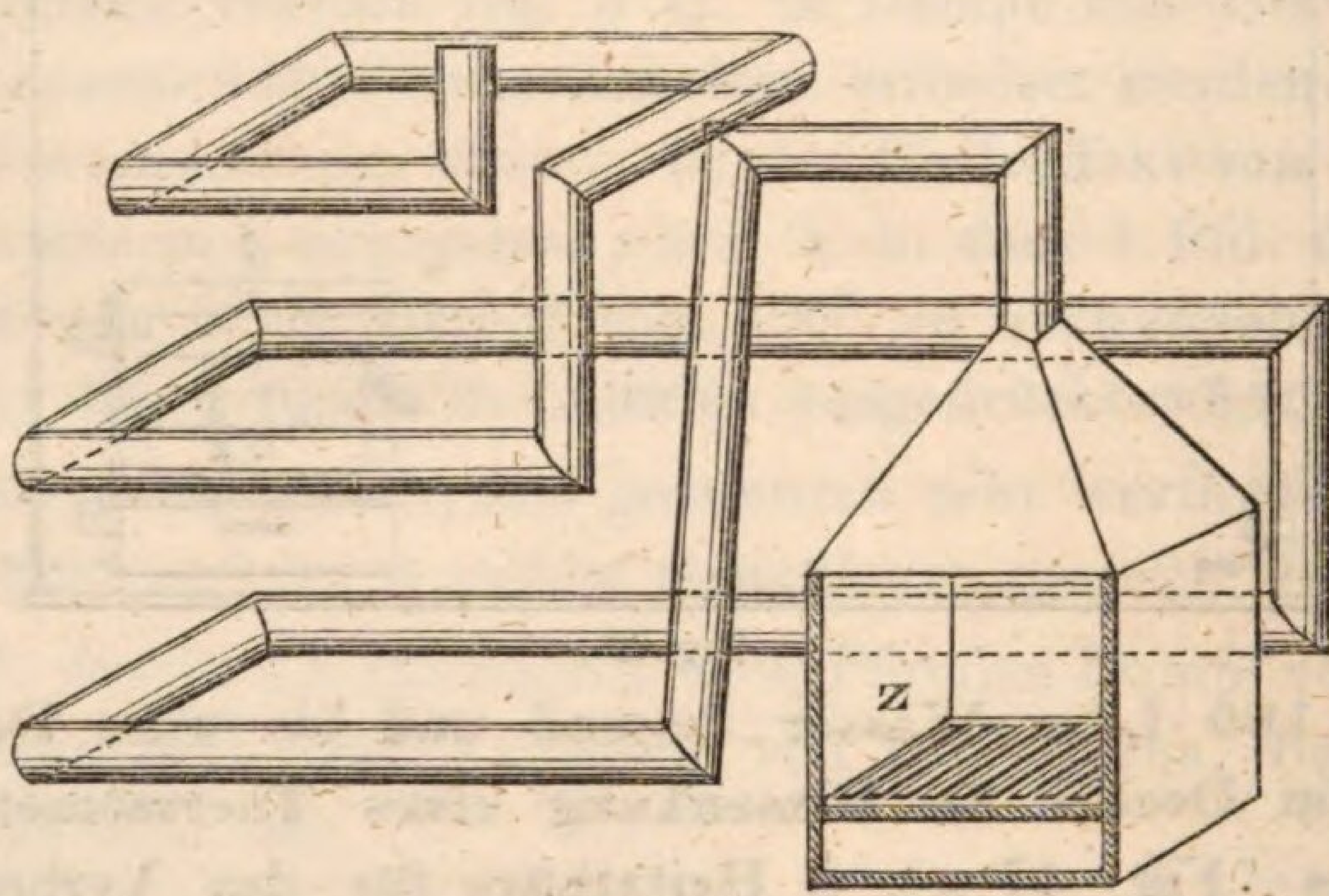


Fig. 49.

Der unverbrannt bleibende Theil des Brennmaterials werde nach dem Erkalten von Asche abgesiebt und von dem Gewicht des Ganzen abgezogen.

Die Rechnung geschieht auf folgende Weise. Es ist bekannt die Anzahl der Kilogramm Wasser in dem Calorimeter, die Temperaturerhöhung ebenfalls. Beide werden multiplizirt und durch die (in Kilogramm ausgedrückte) Quantität des Brennmaterials dividirt. Das so gefundene Resultat sind die uncorrigirten Calorien.

Correktion dieses Resultates ist nöthig 1) wegen der Wärmeabsorption der Masse des Instrumentes; 2) wegen der Erwärmung der eingeführten kalten Luft; 3) wegen des Wärmeverlustes durch Mittheilung und Strahlung die der Apparat während des Versuches erfährt.

Der Einfluss der beiden letztern Faktoren ist weder gross noch leicht zu messen, diese Correkturen können desshalb, zu technischen Zwecken namentlich, ganz unterlassen werden. Wichtiger ist der Einfluss der Wärmeabsorption des Instrumentes. Man hat diesen Einfluss auf den s. g. Wasserwerth zurückzuführen und das Resultat dem rohen Resultat zuzuzählen. Diess geschieht durch Multiplikation des Gesammtgewichtes des Apparates mit der spezifischen Wärme des Metalles woraus er gefertigt ist und Addiren des Produktes zu dem Gewichte des Wassers.

Der Apparat enthalte 90 Kil. Wasser, er wiege 10 Kilogramm (sei aus Eisenblech dessen spez. Wärme = 0,11 ist) und die Temperatur des Wassers sei gestiegen von 17^0 C. auf 37^0 C., der Brennmaterialverbrauch sei aber 0,4 Kilg. so ist

$$10 \times 0,11 = 1,1 \text{ Kil.} + 90 \text{ Kil.} = 91,1 \times 20 = 1822$$

die Erwärmung, die dem Wasser und Apparat zugeführt worden, und $\frac{1822}{0,4} = 4555$ die Anzahl Calorien, die das Brennmaterial lieferte.

Diese Versuche, auch mit grösster Sorgfalt und Zuziehung aller möglichen Correkturen ausgeführt, haben immer noch einen starken Mangel darin, dass es wohl unmöglich ist, irgend ein gegebenes unsrer Brennmaterialien vollständig d. h. ohne Rauch zu verbrennen.

b) Versuche im Grossen, z. B. mit gut construirten Dampfkesseln und zweckmässiger Feuerungsanlage, werden daher annähernd ebenso sichre Aufschlüsse über die Heitzkraft liefern, und den Vorzug haben, dass sie einen Einblick gewähren in das in der Praxis Erreichbare.

Bei diesen Versuchen, bei welchen es immer auf eine Vergleichung verschiedener Brennmaterialien hinausgeht, ist sehr darauf zu achten, dass man den Feuerraum, namentlich die Gesammtfugenfläche des Rostes der Natur des Materiales möglichst anpasse, und es ist zweckmässig, wenn man die Einrichtung so treffen kann, dass man diese Fläche veränderlich mache, um durch die Verbrennungsversuche nicht nur ermitteln zu können, was das Brennmaterial zu leisten vermöge, sondern auch was es unter den günstigsten Umständen der Verbrennung zu leisten vermöge.

Im Uebrigen lassen sich die Versuche leicht nach dem Bedürfniss desjenigen, der sie ausgeführt wünscht und nach der gegebenen Einrichtung modifiziren.

Zu empfehlen ist 1) genaues Wägen, nicht Messen des Brennmaterials. Will man auf die Verkehrseinheit zurückführen, so geschieht diess am besten mittelst einer durch viele Versuche constatirten Mittelzahl;

2) dass man den Feuchtigkeitsgrad der Materialien nicht übersehe, d. h. nicht ein frisches sehr feuchtes mit einem lang gelegenen trocknen in vergleichende Untersuchung ziehe (siehe im nächsten §);

3) dass man, namentlich bei Steinkohlen, eine Mischung von Stücken aus verschiedenen Stellen des Lagers vor dem Versuche vornehme, weil der Aschengehalt auch bei Kohlen vom gleichen Fundort oft beträchtlich wechselt;

4) dass man, wenn derartige Versuche der Zeit nach weit auseinander fallen, nicht das einemal in dem stark incrustirten, das andremal in dem von »Stein« befreiten Kessel arbeite;

5) dass man die Dämpfe bei allen Versuchsreihen unter der gleichen Spannung entweichen lasse;

6) dass man einen jeden Versuch längere Zeit — tagelang — und alle Versuche ungefähr gleichlang fortführe, um den Einfluss des beim Versuchsanfang kalten Mauerwerkes des Heerdes etc. möglichst gering zu machen, und die Feuerung gleichmässig und so lebhaft führe, dass der Kesselinhalt immer siede;

7) dass man die Zwischenräume für Speisung des Kessels bei allen Versuchen möglichst gleich mache, und durch den ganzen Versuch hindurch annähernd das gleiche Niveau des Wassers im Kessel erhalte, und nie durch zu grosse Mengen kalten Speisungswassers das Sieden unterbreche;

8) dass man die Menge des erzeugten Dampfes besser aus dem Unterschied des Kesselinhaltes am Ende des Versuchs und am Anfange des Versuchs nebst Zurechnung der Speisewasser, als durch Auffangen der Condensationswasser bestimme, weil bei letzterm Verfahren leicht viel verloren geht;

9) ist es zweckmässig und trägt zur Erzielung eines genauen Resultates bei, wenn man die oben in diesem § bei den Versuchen mit dem Calorimeter angegebene Correktur wegen der Absorption der Metallmasse des Kessels anbringt. Es sind aber sowohl hinsichtlich der Wahl des Apparates, als der Leitung der Versuche, der Benutzung der rohen Resultate und deren Umrechnung in die corrigirten noch sehr viele Rücksichten zu nehmen, die hier nicht können auseinander gesetzt werden. Versuche der Art in grösserer Ausdehnung und zur Veröffentlichung bestimmt erfordern das Studium der Werke von *Johnson**), *Brix***) und *Hartig****).

§ 117. **Das Bestimmen des theoretischen Heitzeffekts** setzt die folgenden Lehren voraus.

*) A report to the Navy department of united states on American coals etc.

**) Untersuchungen über die Heizkraft der wichtigen Brennstoffe des Preussischen Staates. Berlin 1853.

***) Untersuchungen über die Heizkraft der Steinkohlen Sachsens. Leipzig 1860.

Alle Bestandtheile, woraus irgend ein Brennstoff bestehen mag, lassen sich eintheilen in verbrennliche und unverbrennliche.

Verbrennlich sind namentlich der Kohlenstoff und Wasserstoff (Schwefel freilich auch, er ist jedoch als ein schädlicher Bestandtheil, s. unten, zu betrachten), gewöhnlich ist noch Sauerstoff vorhanden, welcher unverbrennlich ist. Ausser diesen Bestandtheilen finden sich fast ohne Ausnahme 1) Feuchtigkeit, 2) mineralische Bestandtheile, s. g. Aschenbestandtheile.

Denken wir uns einen ganz trockenen, aschenfreien Brennstoff, der aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehe.

Die Erfahrung hat bewiesen, dass der Wärmeeffekt von einer Reihe von Stoffen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehen, ganz gleich ist der Summe der Wärmeeffekte, die erhalten werden durch Verbrennen einer so grossen Menge freien Kohlenstoffs und Wasserstoffs, als in dem fraglichen organischen Körper enthalten sind. Zu unserem Zwecke wird dieser Erfahrungssatz verallgemeinert, d. h. angenommen, es sei das Nämliche bei allen brennbaren Verbindungen der Fall.

Man ermittelte, dass der Wärmeeffekt von 1 Gewichtstheil Kohlenstoff beim Verbrennen zu Kohlensäure = 8080 (in runder Zahl 8000) und derjenige eines Gewichtstheils Wasserstoff beim Verbrennen zu Wasser = 34,462 (in runder Zahl 34,000) Calorien betrage.

Wenn man also die Kohlenstoffprozente mit 8000 und die Wasserstoffprozente mit 34,000 multiplizirt und die Produkte addirt, so erhält man den Wärmeeffekt des nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Brennmaterials.

Welchen Einfluss übt der Sauerstoff?

Die Berechnung kann auf gleiche Weise ausgeführt werden; nur muss soviel Wasserstoff zuerst in Abzug gebracht werden, als von dem Sauerstoffgehalt des Brennmaterials gefordert wurde, um damit Wasser zu bilden. Ein Beispiel wird diess erläutern.

Es enthält Lindenholz	49,40 %	Kohlenstoff
	6,86 %	Wasserstoff
und	43,73 %	Sauerstoff.

Der Sauerstoff erfordert 5,46 Wasserstoff, um Wasser zu bilden, es bleibt also übrig noch 1,39 Wasserstoff.

Es ist nun	$49,40 \times 8000 =$	395,200	der Wärmeeffekt des Kohlenstoffs
und	$1,38 \times 34000 =$	37,400	„ „ des Wasserstoffs
		432,600	der Gesammteffekt von 100 Thei-

len des Holzes also 4320 derjenige von einem Gewichtstheil. D. h. er ist ungefähr halb so gross als der eines Gewichtstheils einer Kohle (wenn diese zu Co_2 verbrannt wird).

Die Arbeit, die der Rechnung vorausgehen muss, ist also die

Elementaranalyse des Brennstoffes. Anleitung zu dieser ist im vorigen Kapitel gegeben. Gleichzeitig muss aber bestimmt werden der Wassergehalt, der begreiflich einen sehr grossen Einfluss auf den Wärmeeffekt der Brennmaterialien ausübt. Nicht nur dass derselbe von der Masse des Ganzen als nicht brennbare, also unwirksame Materie abgezogen werden muss, sondern es verlangt diess Wasser, um Wasserdampf zu werden, Wärme und macht dieselbe latent.

Die Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes ist desswegen sehr wichtig. Dieselbe wird im Ganzen in derselben Weise vorgenommen, wie im vorigen Kapitel bei der Elementaranalyse angegeben ist.

Bei Steinkohlen wird das hygroskopische Wasser durch Erwärmen in viel höherer Temperatur bestimmt, weil diese nicht, wie das Holz z. B., so leicht bei höherer Erwärmung zersetzt werden, und das Wasser hartnäckig zurückhalten. Es kann zu Hervorbringung höherer gleichmässiger Temperaturen das Luftbad Kap. I dienen. Man thut gut, das Wägen der gepulverten Masse in einem bedeckten Gefäss (einem Tiegel oder Schälchen) vorzunehmen, damit nicht Feuchtigkeit während des Abwägens aufgenommen werden kann.

Soll Holz auf Feuchtigkeitsgehalt geprüft werden, so ist es in Form von Holzspähnen auf ähnliche Weise zu trocknen, wie die Kohle. Man darf jedoch nicht vergessen, dass auch Holz, welches Monate lang trocken gelegen (lufttrockenes), noch 15—18 % Wasser enthält. Man unterscheidet desshalb bei Mittheilung der Analysen »frisches«, »lufttrockenes« und »bei höherer Temperatur (bis 120° Cels.) getrocknetes« Holz.

Die Aschengehaltsbestimmung ist namentlich bei Steinkohlen und Torf, sowie bei Torfkoke und Steinkohlenkoke, weil die mineralischen Bestandtheile in diesen Stoffen ausserordentlich hochsteigen können, sehr wichtig.

Eine kleine Menge gepulverter, wie angegeben getrockneter Kohle etc. wird abgewogen (bei Steinkohlen reicht 1—2 Gramm hin, von aschenärmeren Stoffen nimmt man etwas mehr), bringt das Pulver in einen abgewogenen Porzellantiegel, stellt diesen offen und etwas schräg liegend, so dass Luft zutreten kann, über die Flamme einer gut ziehenden Spirituslampe, oder eine Gasflamme, bis das Zurückgebliebene keine schwarzen verbrennlichen Theile mehr enthält und wägt dann ab.

Es kann mit Bezug auf den Aschengehalt der Kohle auch noch eine andere Frage gestellt werden, nämlich die nach dem Verhalten im Feuerraum. Viele Aschen von Steinkohlen schmelzen etwas und backen bald, Kohlentheilchen einschliessend, zusammen. Es wird desshalb bei Untersuchung auf den praktischen Nutzeffekt darauf gesehen und notirt, wie sich die Asche verhält. Freilich nur annähernd kann ein Urtheil über den Werth gewisser Brennstoffe, namentlich des Torfes und der Kohlen gefällt werden, das lediglich auf die Kenntniss des Aschen-

und Wassergehaltes gegründet ist. Dass diess Verfahren ungenau sein müsse, geht aus dem Obigen zur Genüge hervor.

Es mag hier noch die Bemerkung Platz finden, dass die ältern Heitzkraftbestimmungen nach *Berthier* (Mengen und Einschmelzen mit Bleiglätte in einem Tiegel) durchaus unbrauchbar geworden sind. Die Methode selbst beruht auf der ganz unrichtigen Voraussetzung, dass der Heitzeffekt einer organischen Substanz proportional sei der Menge Sauerstoff, die sie beim Verbrennen aufnimmt, oder, was dasselbe ist, proportional der reduzirenden Kraft desselben auf das Bleioxyd.

XXI. Kapitel.

Thierkohle.

§ 118. **Die Thierkohle**, besonders **die Knochenkohle**, hat ihre hauptsächlichste Anwendung in der Zuckerraffinerie, wo sie zum Entfärben des Saftes dient. Man hat zu einigen Anwendungen sogenannte gewaschene Thierkohle, das heisst solche, welcher durch Säuren die Hauptmasse der Aschenbestandtheile entzogen worden ist. Die Knochenkohle enthält nämlich ungefähr 80—82 % von ihrem Gewicht an unverbrennlichen Bestandtheilen, worunter der phosphorsaure Kalk der wesentlichste, der kohlensaure Kalk der nächstwichtige ist. Diese Bestandtheile lassen sich mit Salzsäure der Kohle entziehen.

Der hohe Preis der Knochenkohle hat zu mancherlei Verfälschungen geführt. Man hat derselben zugesetzt gefunden: 1) solche Thierkohle, wie sie in der Blutlaugensalzbereitung dient und welche aus Blut, Horn, Federabfällen gemacht wird, 2) Holzkohlenstaub, 3) Eisenfeile, gepulverten Hammerschlag, 4) gewisse blauschwarze Schieferarten und erdige Theile.

Das Mittel, um diese fremden Stoffe zu erkennen, ist Einäschern einer abgewogenen Menge und Bestimmen des Gewichtes der Asche; die Zusätze 1 und 2 werden den Aschengehalt vermindern, die 3 und 4 vermehren. Die Beimengung 3 lässt sich in der Asche leicht vom blossen Auge erkennen, aber auch durch die Zusätze 1 und manchmal 4 wird die Asche etwas eisenhaltig und zeigt einen röthlichen Schimmer, während die von reiner Knochenkohle graulichweiss ist. Das Eisen wird durch Behandeln mit Salzsäure, wodurch eine gelbliche Lösung entsteht, und Zusatz von Blutlaugensalzlösung deutlicher erkannt. Schwache Eisenreaktion wird aber auch unverfälschte Knochenkohle geben.

Schiefrige Bestandtheile enthalten gewöhnlich Schwefeleisen, das beim Einäschern zum Theil in schwefelsaures Salz umgewandelt wird und durch Blutlaugensalz in dem wässrigen Aufguss einer solchen Kohle erkannt werden kann. Kreide und kohlensaurer Kalk lässt sich erkennen an dem stärkeren Brausen bei Säurezusatz; es könnte auch in einem Apparat, wie der zur Alkalimetrie gebrauchte von *Will* und *Fresenius*, die Menge entweichender Kohlensäure bestimmt werden, da die normale Knochenkohle höchstens 8 % durch Entweichung der Kohlensäure verlieren darf.

Weil bei Anwendung der Knochenkohle in der Zuckerfabrikation nur ihr Entfärbungsvermögen in Betracht kommt, wird die chemische Prüfung häufig umgangen und an deren Stelle direkte Versuche auf ihre entfärbende Kraft vorgenommen. Diess geschieht in nachfolgender Weise: Man vergleicht die zu prüfende Kohle mit einer Sorte, deren Güte bekannt ist, indem man von jeder gleichviel abwägt und in einen Filtrirapparat bringt, sodann zwei gleiche Mengen Wasser misst, das mit Caramel (gebranntem Zucker) bis zu einer gewissen Tiefe braungefärbt ist, und durch jedes Filter von der Flüssigkeit so lange laufen lässt, bis die bessere der beiden Kohlen dieselbe nicht weiter entfärbt, das heisst eben so dunkel abfliesst, als sie ursprünglich war. Jede der beiden Parthien des Filtrats wird nun zusammengeschüttet und die Farbe verglichen; das durch die bessere Kohle Hindurchgegangene wird weniger dunkel sein als das andere. Um vergleichbar zu machen, u m w i e v i e l e s eine Kohle besser ist als eine andere, hat *Payen* ein eigenes einfaches Instrument, das Decolorimeter construirt. Es besteht aus einem senkrechten Blechrohr, in dessen unterm Theil ein horizontales angebracht ist, dieses ist auf beiden Seiten mit Glaswänden geschlossen und hat daneben die Eigenschaft, sich fernrohrähnlich ausziehen oder einschieben zu lassen. In diesen hohlen, einem umgekehrten T ähnlichen Apparat wird von der unentfärbten Probeflüssigkeit durch das senkrechte Rohr und in der möglichst verkürzten Stellung des wagrechten eingefüllt. In einen ganz gleichen Apparat giesst man von der entfärbten oder theilweise entfärbten Flüssigkeit und zieht das wagrechte Rohr so lange aus, bis beim Durchsehen durch das wagrechte Rohr beider Apparate die beiden Flüssigkeiten gleichtief gefärbt erscheinen. Ist nun z. B. die Schichte der entfärbten Flüssigkeit dreimal so dick als die der unentfärbten, so heisst das so viel: diese ist nur ein Drittel so stark gefärbt als die andere, sie hat $^2/_3$ ihres Farbstoffs an die Kohle abgegeben. Wäre bei der durch eine andere Kohle entfärbten Flüssigkeit die Schichte vierfach dicker (das wagrechte Rohr auf vierfache Länge ausgezogen), so wäre sie nur $^1/_4$ so stark gefärbt, als die Probeflüssigkeit, sie hätte $^3/_4$ ihres Farbstoffs abgegeben; die Güte der Kohlen, wodurch man entfärbte, verhält sich alsdann $= {^2/_3} : {^3/_4}$, das ist $= 8 : 9$.

Diese Probe lässt sich begreiflich auch mit jedem Colorimeter ausführen, vgl. Kap. XVIII.

Anstatt der Prüfung auf die entfärbende Kraft schlägt *Corenwinder* diejenige auf die Fähigkeit Kalk zurückzuhalten vor. Er macht sich eine Zuckerkalklösung, deren Gehalt er mit Normalschwefelsäure titrirt. Von dieser digerirt er etwa $^1/_{10}$ Liter mit 50 Gramm der zu untersuchenden Knochenkohle, filtrirt die Flüssigkeit nach einiger Zeit ab und titrirt ein gewisses Volumen derselben nochmals. Die Güte der Kohle wird proportional gesetzt dem Verluste, den die kalkhaltige Flüssigkeit erfuhr. Es ist nöthig, dass alle durch diess Verfahren mit einander verglichenen Kohlensorten möglichst gleiches Korn haben.

XXII. Kapitel.

Fette und fette Oele (Thran, Wachs, Wallrath, Butter).

Fette Oele und Thran.

§ 119. **Die physikalischen Eigenschaften** aller flüssigen Fette kommen sehr nahe mit einander überein. Die Farbe des einzelnen Oels ändert mit dem Alter, der Gewinnungsart, der Reinigungsmethode ziemlich stark, so dass sie als Unterscheidungsmerkmal nicht gut zu brauchen ist, noch viel weniger, wenn es sich darum handelt, Beimischungen eines Oeles zu einem andern zu erkennen.

Das spezifische Gewicht wurde vor langer Zeit schon, und erst wieder neuerlich, als ein charakteristisches Kennzeichen der einzelnen flüssigen Fette (Oele und Thrane) angegeben. Die Wahrnehmung, dass der Unterschied der Dichtigkeiten sämmtlicher hieher gehörigen Körper ein sehr geringer sei, ist schon sehr alt, und daher das Bestreben, Aräometer zu construiren, die sehr geringe Unterschiede der Schwere nach angeben. Zu diesen Instrumenten gehören die Oelwagen von *Fischer*, *Gobley* u. A. Man hat ferner, trotz genauer Instrumente, die Schwierigkeit erkannt, aräometrische Messungen mit so dickflüssigen Substanzen vorzunehmen, und daher kommt der Vorschlag von *Laurot*, die Versuche mittelst des Aräometers an Oelen vorzunehmen, die auf 100^0 C. erwärmt worden. Er bedient sich dazu eines eigens zu diesem Zweck construirten Apparates. Mit allen diesen Mitteln aber ist nicht geholfen, denn genaue Versuche beweisen, dass die Schwankungen des spezifischen Gewichtes einer und derselben Oelgattung je nach Alter, Bereitungsart u. s. f. oft eben so gross sind, als die Unterschiede zwi-

schen einem Oel und dem andern, das als Verfälschungsmittel dient*). Wird auch durch Erwärmen jenes Oel dünnflüssiger, so ist dieser Vortheil, den *Laurot* benützt, mehr als aufgehoben durch das Verhalten der fetten Oele, dass sie sich nicht alle gleichmässig durch Erwärmung ausdehnen. Ein Oel *a*, bei gewöhnlicher Temperatur schwerer als *b*, kann also bei 100° C. leichter als dieses sein. Daraus zieht *Scharling* den Schluss: Spezifische Gewichtsbestimmungen sind nur als ein auf einzelne Fälle beschränktes und durchschnittlich nicht zuverlässiges Mittel zur Erkennung der fetten Oele anzusehen.

Wenn die chemische Constitution der flüchtigen Fette ein charakteristisches Merkmal an die Hand giebt, indem sie die sogenannten trocknenden von den nichttrocknenden unterscheidet, so ist dasselbe zu unserm Zwecke zwar benützbar, aber doch nur von untergeordneter Bedeutung, namentlich wo es sich um den Nachweis von Beimengung der Oele der ersten Klasse zu jenen der zweiten handelt. Die chemischen Reaktionen, die man angewendet hat, um die einzelnen fetten Oele und Thrane von einander zu unterscheiden, beziehen sich desshalb mehr auf unwesentliche Bestandtheile, die sie aus der Pflanze oder dem Thierkörper, wovon sie abstammen, bei der Bereitung aufgenommen haben und zurückbehielten.

Die Sache steht so, dass wir sagen müssen, zur Unterscheidung der einzelnen Oele haben wir bis jetzt keine zuversichtlichen Mittel, die Schwierigkeit ist noch grösser, wenn die fraglichen Oele zusammengemischt vorkommen, und vollends sind unsere Mittel nicht ausreichend, um die Mengenverhältnisse solcher Mischungen zu bestimmen.

Der leichtere Fall ist der, wo es sich um Erkennung fremder Beimengungen zu irgendwelchem fetten Oele handelt. Wir handeln diese Verhältnisse zuerst ab.

Es sind hier vorzugsweise zu betrachten: das Kolophonium und andere Harze. Man erkennt diese nach *Smith* durch Mischen

*) Der Mangel an Uebereinstimmung der hierher gehörenden Bestimmungen des spez. Gewichts geht deutlich aus folgender kleinen Zusammenstellung hervor.

	Scharling.	*Lefebvre.*	*Schübler.*
Winterrüböl	0,9228	0,9154	0,9128
Leinöl	0,9383	0,9350	0,9347
Mohnöl (altes)	0,9630	0,9253	0,9243
	nach den Sorten		
Thran	von 0,9175—0,9317	0,9240	0,9231
Olivenöl		0,9180	0,9176

Lefebvre giebt für alle Oele das nämliche Ausdehnungsverhältniss bei gleichen Temperaturunterschieden an. *Scharling* bewies, dass diess sehr verschieden ist.

mit rektifizirtem Weingeist (spez. Gewicht 0,88—0,9), Kochen während einiger Minuten, Abkühlenlassen, Abgiessen der weingeistigen Lösung und Zusatz von weingeistiger Bleizuckerlösung. Es entsteht bei Kolophonium oder Harzgehalt ein weisser klumpiger Niederschlag, im andern Falle nur eine Trübung.

Oelsäure (Abfall bei der Stearinsäurebereitung), einem jeden fetten Oele, auch wenn es ranzig geworden, zugesetzt, lässt sich erkennen dadurch, dass sie ein blaues befeuchtetes Lacmuspapier röthet, wenn man dasselbe nach dem Eintauchen zwischen Fliesspapier trocknet. Oele wirken nicht so. (Schwefelsäure, von der Oelrektifikation herkommend, kann ähnlich wirken.)

Schwefelsäure, Bleigehalt und Alaungehalt können sich in mehreren Oelen finden; in Folge unvollkommner Entfernung nach der Reinigung des Oeles. Erstere wird durch tüchtiges Schütteln mit destillirtem Wasser, Absitzenlassen und Zusatz von Chlorbaryum, das Blei durch Schütteln mit Essigsäure und einigen Tropfen Salpetersäure und Versetzen mit Schwefelwasserstoff, der Alaun durch Schütteln mit Wasser, dem etwas Salpetersäure beigemischt worden, Eindampfen der wässrigen Lösung und Versetzen mit Ammoniak gefunden.

Honig soll zuweilen dem Olivenöl beigemengt werden (?) (*Chevallier*). Schütteln mit Wasser würde zu seiner Erkennung vollständig ausreichen.

§ 120. **Kennzeichen der fetten Oele für sich und in Mischungen.**

Als ein allgemeineres Unterscheidungsmerkmal bietend, das auf eine ziemlich grosse Reihe von fetten Oelen Anwendung findet, ist die Beobachtung von *Mailho* zu nennen. Er fand, dass das Oel aller Cruziferen, mit wässriger Kali- oder Natronlauge in der Wärme behandelt, in Folge des Gehaltes irgend einer Schwefelverbindung Schwefelkalium oder Schwefelnatrium bildet, dass dagegen diess nicht eintritt bei Behandlung irgend welcher anderer Oele. Er kocht einige Minuten lang 25—30 Gramm des fraglichen Oeles mit einer Lösung von 2 Gr. reinem Natronhydrat in 20 Gr. Wasser und filtrirt dann durch ein vorher genetztes Filter. Ein Streifen Papier, der mit Bleizucker oder Silberlösung befeuchtet worden, wird schwarz, sofern das Oel von einer Cruzifere herrührte oder ein solches beigemengt hielt. Kocht man in einer Silberschale, so wird diese schwarz, auch wenn nur 1 % des Oeles aus dem Oele einer kreuzblüthigen Pflanze bestand.

Für die einzelnen flüssigen Fette ist die vollständigste Zusammenstellung chemischer Kennzeichen von *Calvert* gemacht worden.

Es sind durch diese Arbeit, die, wie wir schon bemerkten, ähnlich allen andern noch viele Mängel hat, immerhin einige frühere sehr unzuverlässige und ungenaue etwas präciser gefasst worden. Wir werden diese allgemeineren Vorschriften voranstellen und dann nur noch zu

einzelnen häufiger vorkommenden Fällen, die genauer studirt sind, uns wenden; diess sind die Vermischung der theueren Oele mit wohlfeilern, und die Zusätze von Thran zu beliebigen Pflanzenölen.

Er wendet an:

1) Aetznatronlösung von 1,340 spez. Gew. Ein Raumtheil auf 5 Raumtheile Oel und zum Kochen erwärmt. Diess dient hauptsächlich für Unterscheidung des Thran von andern Oelen, da erstrer roth wird. Ferner wird mit Leinöl eine weiche, mit Hanföl eine feste Seife dadurch erzeugt.

2) Schwefelsäure von 1,475 spez. Gew. Mischungsverhältniss 1 : 5 dem Volum nach, Ruhigstehenlassen 10 Minuten lang. Lein- und Hanföl werden dadurch intensiv grün gefärbt, eine Beimengung von 10 % dieser zu andern Oelen lässt sich dadurch noch leicht erkennen.

Der Thran färbt sich roth damit, so dass 1 Prozent desselben in Mischungen noch erkannt werden soll.

3) Schwefelsäure von 1,530. 1 : 5 Raumtheilen bei 5 Minuten Ruhe. Hanf-, Lein-, Nussöl und Thran gaben durch dieses Mittel allein scharfe Färbungen.

4) Schwefelsäure von 1,635 Mischung und Behandlung wie in Nr. 3. Diese Säure verdient besondere Beachtung wegen ihrer, der vorigen abgehenden Reaktionen. Man kann durch sie 10 % Rüböl in Olivenöl erkennen. Thran in Klauenfett, Schweineschmalz in Mohnöl, Nussöl in Olivenöl.

Calvert hält dafür, Schwefelsäure von grösserer Conzentration, als die letztere, sei ganz ungeeignet zu Oelproben, da das Oel (oder vielmehr gewisse seiner Nebenbestandtheile) zu schnell verkohlt, die Kennzeichen desshalb verwischt werden.

5) Salpetersäure von 1,180 spez. Gew. 1 Raumtheil zu 5 Raumtheilen Oel, starkes Schütteln, 5 Minuten Ruhe. 10 % Hanföl in Leinöl lassen sich damit leicht entdecken, Olivenöl giebt zwar wie jenes auch grüne Färbung, aber ganz andere Nüance.

6) Salpetersäure von 1,220 Mischung in Behandlung wie bei Nr. 5. Sesam-, Hanf-, Nuss- und Mohnöl gaben damit sehr deutliche Reaktionen nicht nur für sich, sondern auch in Mischungen, worin sie sich bis zu 10 % finden.

7) Salpetersäure von 1,330: Behandlung wie bei 5 und 6. 10 % Wallnuss- oder Sesamöl in Olivenöl sind leicht durch diess Reagens zu erkennen, nicht aber eine ähnliche Verfälschung mit Mohnöl. Bei Zweifeln, ob zu dem Olivenöl Wallnuss- oder Sesam- oder Mohnöl gemengt worden, entscheidet eine auf die Salpetersäure folgende Reaktion mit Aetznatronlauge von 1,340 spez. Gew. Wallnussöl giebt eine fasrige halbverseifte Masse, die beiden andern verseifen nicht, das Oel schwimmt obenauf, die untere Flüssigkeit ist roth bei Sesamöl, farblos bei Mohnöl.

Die nacheinanderfolgende Behandlung mit Salpetersäure von 1,330 spez. Gew. und Aetzlauge giebt das Mittel Rüb- und Wallnussöl zu unterscheiden. Das erstere wird durch Salpetersäure roth und ein Ueberschuss des Alkali vermehrt diese Farbe, und liefert eine halbverseifte schmierige Masse.

8) Phosphorsäure syrupartige (mit 3 Aequivalent Wasser) 1 Volum zu 5 Volumen Oel. Diese Säure liefert eine höchst bezeichnende Reaktion gegen Thran, von dem 1 Tausendtel in einem andern Oel noch erkannt wird, da er sich stark roth und bald ins Schwarze übergehend färbt.

9) Salpetersäure und Schwefelsäure, erstere von 1,33, letztere von 1,845 spez. Gew. zu gleichen Raumtheilen gemischt, und von der Mischung 1 Volum zu 5 Volumen des Oels gesetzt. Nur Mohn-, Oliven- und Wallnussöl bleiben durch diess Reagens ungefärbt, daher kann jedes diesen zugesetzte Oel (namentlich Sesamöl, das grün wird) leicht erkannt werden.

10) Königswasser, bestehend aus 25 Volum Salzsäure auf 1 Volum Salpetersäure von 1,330 vom Gemisch 1 Volum auf 5 Volum des zu prüfenden Oels.

An und für sich giebt dieses Reagens wenig Eigenthümliches, wohl aber dann, wenn man unmittelbar nach demselben Aetznatronlauge anwendet. Die nachfolgende Tabelle wird nachweisen, welchen Nutzen man aus solchen Reaktionen ziehen kann.

Als Beispiel, wie die Reaktionen vorzunehmen sind, und welche Schlüsse daraus gezogen werden können, diene Folgendes:

Man habe ein Rüböl, das einer Verfälschung verdächtig ist. Wird Aetznatronlauge zuerst angewendet, und liefert diese eine weisse Masse, so sind Thran, Hanf- und Leinöl ausgeschlossen. Wurden dann die 3 verschiedenen Schwefelsäurelösungen und Salpetersäurelösungen, ohne ein bestimmtes Anzeichen durch sie zu erhalten, angewendet, so ist weder Mohnöl noch Sesamöl vorhanden. Wahrscheinlich sind dann nur noch Klauenfett, Ricinusöl, Olivenöl, Schweineschmalz und Kokosnussöl.

Wird nun zuerst mit Salpetersäure von 1,33 spez. Gewicht und nachher mit Aetznatron behandelt und erhält man durch diess kombinirte Verfahren nur eine flüssige halbverseifte Masse, dann ist weder Klauenfett, noch Ricinus- noch Kokosnussöl vorhanden, und es bleibt nur noch auf Olivenöl und Schweineschmalz zu untersuchen. Ersteres fehlt ebenfalls, wenn die Phosphorsäure nicht grüne Färbung erzeugt, letzteres entdeckt sich durch sein Verhalten gegen Königswasser und Aetzlauge.

Näheres enthält die nachfolgende Tabelle.

	Aetznatron	Schwefelsäure			Salpetersäure		Salpetersäure +	Aetzlauge	Phosphorsäure.	Schwefel- und Salpetersäure.	Königswasser. +	Aetznatron
	1,340.	1,475.	1,530.	1,635.	1,180.	1,220.	1,330.	1,340.				1,340.
Olivenöl	blassbraun	blass, grünlich	grünlich	grün	grünlich	grünlich	grünlich	weissflüssig	grünlich	orange	—	weissflüssig
Kokosöl	weisslich	—	schmutzig-weiss	bräunlich	—	—	—	weissfest	—	blass-orange	—	weissstarr
Rüböl	schmutzig-gelbweiss	—	nelkenfarben	braun	—	—	—	weissflüssig	—	tiefbraun	—	schmierig-weissgelb
Mohnöl	ebenso	—	schmutzig-weiss	—	—	orangegelb	roth	rosaflüssig	—	blassgelb	—	rosaflüssig
Wallnussöl	ebenso	bräunlich	grün	braun	gelb	roth	tiefroth	rothstarr	gelbbraun	dunkel-braun	gelb	schmierig-orange
Sesamöl	ebenso	grünlich	schmutzig-grün	—	orangegelb	ebenso	ebenso	roth, unten braun	—	grün in Roth über-gehend	ebenso	orange, unten braun
Ricinusöl	weiss	—	schmutzig weiss	—	—	—	—	schmierig-weiss	—	braunroth	—	schmierig-blassroth
Hanföl	braungelb, starr	dunkel-grün	dunkel-grün	dunkel-grün	schmutzig-grün	braungrün	braungrün	braun-schmierig	grün	grün ins Schwar ziehend	grün	schmierig-braun
Leinöl	gelb-flüssig	grün	schmutzig-grün	grün	gelb	gelb	grün ins Braune übergehend	gelbflüssig	grünlich braun	ebenso	gelbgrün	flüssig-orange
Schweine-schmalz	weissroth	trübweiss	trübweiss	bräunlich	—	—	blassgelb	flüssig	—	braun	—	flüssig-braun
Klauenfett	schmutzig-gelblich-weiss	gelblich	schmutzig-bräunlich	braun	blassgelb	blassgelb	blassbraun	weiss-schmierig	—	braun	blassgelb	schmierig-gelb-braun
Wallfisch-thran	dunkelroth	blassroth	roth	tiefbraun	blassgelb	ebenso	roth	flüssig	dunkelroth	ebenso	ebenso	flüssig-orange
Leberthran	ebenso	purpur	purpur	ebenso	—	—	ebenso	ebenso	ebenso	ebenso	gelb	ebenso.

§ 121. **Olivenöl.**

Dasselbe wird in neuerer Zeit vielfach mit dem aus Aegypten eingeführten Sesamöl verfälscht. Es haben sich mehrere Chemiker und Techniker mit den Mitteln zur Entdeckung des letzteren befasst. Ihre Angaben gehen darauf hinaus, dass ganz sichere Merkmale nicht aufzufinden seien (*Pohl*), dass aber das beste in der Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure gegeben sei (s. Tabelle oben), mittelst dessen sich noch 10 % Sesamöl in dem Olivenöl erkennen lassen sollen (*Behrens, Guibourt* und *Reveil*).

Arachis- oder Erdmandelöl, dem Olivenöl beigemengt, soll schon bei 8^0 C. sandartige Körnchen, die am Boden des Glases sich zeigen, absetzen, während reines Olivenöl erst bei 4^0 C. Körnchen ausscheidet, die aber in der Flüssigkeit schweben.

Es ist von *Maumenè* ein Mittel angegeben worden, vermittelst dessen man allgemein die trocknenden Oele von nicht trocknenden soll unterscheiden können; seine nähern Angaben berühren indessen nur die Verfälschung des Olivenöls, namentlich mit Mohnöl. Es gehört zu den Versuchen: 1) englische, möglichst entwässerte (durch Kochen, wenn nöthig, konzentrirte, 66^0 Bè. zeigende) Schwefelsäure; 2) ein gutes Thermometer. Werden 50 Gramm Olivenöl in einem Reagirglas mit 10 Kubikcentimeter Schwefelsäure, die vor dem Versuche dieselbe Temperatur wie das Oel zeigt, gemischt, so steigt die Temperatur um etwa 42 Grade der hunderttheiligen Scale. Verfährt man ebenso mit Mohnöl, so steigt die Temperatur um 71—74 Grade. *Maumenè* hält die Verfälschung des Olivenöls für erwiesen, wenn die Temperatur der Mischung höher als 42^0 C. steigt.

Die Angaben *Maumenè*'s sind von *Faisst* und *Knauss* genauer Controle unterworfen worden und im Ganzen fanden sie dieselben bestätigt. Erforderlich ist aber, dass alle Einzelnheiten der Versuche möglichst gleich gehalten werden, weil sonst doch Unterschiede von mehreren Graden für ein und dasselbe Oel sich ergeben können. Die genannten Chemiker nahmen auf 15 Gramm Oel 5 Gr. Schwefelsäure. Sie geben aber zu, dass grössere Mengen Oel vortheilhafter seien. Für 50 Gramm desselben, die in einem Glase abgewogen wurden, bedarf es 17 Gr. Schwefelsäure, die aus einer Bürette tropfenweise hinzugewogen wird, während man gleichzeitig immer mit einem guten Thermometer umrührt. Zur Untersuchung von Baumöl auf Mohnöl bedarf es ganz konzentrirter Schwefelsäure, man wählt sie und das Oel von der Temperatur, die der Versuchsraum hat.

Um einen Begriff von der durch diess Verfahren zu erreichenden Schärfe zu geben, diene folgende Tabelle von erhaltenen Resultaten.

Die Temperaturerhöhung beträgt bei 5 Gramm Schwefelsäure und 15 Gr. reinem Olivenöl 38° C.

bei	15 Gr.	Olivenöl	5 %	Mohnöl	enthaltend	39,6° C.
,,	,,	,,	10	,,	,,	41,2°
,,	,,	,,	15	,,	,,	42,8°
,,	,,	,,	20	,,	,,	44,4°
,,	,,	,,	25	,,	,,	46°
,,	,,	,,	30	,,	,,	47,6°
,,	,,	,,	40	,,	,,	50,8°
,,	,,	,,	50	,,	,,	54°
,,	,,	,,	60	,,	,,	57,2°
,,	,,	,,	70	,,	,,	60,4°
,,	,,	,,	80	,,	,,	63,6°
,,	,,	,,	90	,,	,,	66,8°
,,	,,	reinem Mohnöl				70°

§ 122. **Leinöl.** Die im vorigen § angegebene Probe ist mit einigen Modifikationen auch anwendbar auf die Verfälschung des Leinöl mit Rüböl. Die Schwefelsäure darf nicht ganz konzentrirt angewandt werden, weil sonst die Temperatur zu sehr steigt. Man mischt 9 Gewichtstheile möglichst konzentrirter englischer Schwefelsäure mit 1 Gewichtstheil Wasser und wendet das erhaltene Gemisch im Verhältniss von 50 Gr. Oel auf 17 Gr. (oder 3 : 1) Säure an.

Faisst und *Knauss* fanden folgende Temperaturerhöhungen der Mischung der Säure mit dem Oel bei dem angegebenen Verhältniss und Verfahren.

Mit reinem Leinöl			75°
Leinöl mit	5 %	Rüböl	73,1°
,, ,,	10	,, ...	71,2°
,, ,,	15	,, ...	69,4°
,, ,,	20	,, ...	67,5°
,, ,,	25	,, ...	65,6°
,, ,,	30	,, ...	63,7° C.

§ 123. **Thran.** Es soll der Fischthran zuweilen mit einem gemeineren Leinöl von bräunlicher Farbe verfälscht werden. Diese Verfälschung lässt sich nach *Davidson* (falls nicht gebleichtes Leinöl angewandt worden) erkennen, indem man den fraglichen Thran mit einem gleichen Volumen Alkohol von 0,815 spez. Gew. (95—96 % absol. Alkohol) mischt und einige Minuten lang schüttelt. Die Gegenwart von Leinöl giebt sich kund durch eine grünlich-gelbe Färbung des Alkohol, während der reine Fischthran ihn ungefärbt lässt.

§ 124. **Mandelöl.** Es wird unterschieden von Olivenöl, Mohnöl und Nussöl nach *Seyfried*, indem man das fragliche Oel mit Bleiessig schüttelt.

Alle genannten Oele liefern in farblosen Reagenzgläsern eine gelbliche, reines Mandelöl eine ganz weisse Trübung. Diese Reaktion wird indessen nur dann einige Andeutung geben können, wenn die letztern Oele nicht vorher gebleicht wurden.

§ 125. **Wachs.**

Die Verfälschungen des Wachses sind theils mechanische d. h. durch mechanische Hülfsmittel abscheidbare, theils chemische, zu welch letztern andere Wachsarten, Fette und Harze gerechnet werden können.

Es kommt von erstern vor:

Wasser, das man dem geschmolzenen Wachs durch heftiges Umrühren incorporirt, lässt sich schon erkennen an dem matten rauhen Bruch und durch Kneten zwischen den Fingern, wobei es austritt. Bestimmen kann man es durch Schmelzen einer gewogenen Menge in einem tarirten Schälchen auf dem Wasserbad, bis die Wachsschichte ganz klar erscheint, Erkaltenlassen, Herausschneiden der Wachsdecke, Trocknen auf Fliesspapier unter sehr gelindem Erwärmen und Abwägen.

Pulverförmige Körper. Theils werden sie sich beim Schmelzen des Wachses in Wasser am Boden des Gefässes abscheiden, so z. B. Schwerspath, Bleiweiss, Kreide u. s. w., oder sie werden im Wasser, ja selbst in der geschmolzenen Wachsschichte suspendirt bleiben, wie Mehl, Stärkmehl u. s. w.

Es ist das Sicherste, das Wachs in rektifizirtem Terpentinöl zu lösen, heiss zu filtriren, das Filter mit Aether auszuwaschen und nach dem Trocknen zu wägen. Der Filterrückstand ist nun näher zu untersuchen. Jodlösung giebt Mehl und Stärkmehl zu erkennen, auch das Mikroskop (siehe Kap. XXX) wird hier sichere Dienste leisten, wenn man beim Schmelzen des Wachses höhere Temperatur und Kleisterbildung vermied. Es kann nun mit Salpetersäure, falls keiner der genannten organischen Stoffe vorhanden ist, versucht werden, ob sich etwas lösen lasse, z. B. Bleiweiss, Zinkweiss, Kreide, Magnesia und diese Lösungen können näher nach Kap. III geprüft werden. Ist der Niederschlag nicht gelöst, so ist auf Schwerspath, Gyps, Thon, Ocker bei gelbem Wachs ebenfalls nach Kap. III näher zu untersuchen.

Schwefel, der sich in ungebleichtem Wachs finden soll, ist durch Kochen desselben mit verdünnter Aetznatronlauge, Erkaltenlassen und Versetzen der alkalischen Flüssigkeit mit Salzsäure und Schwefelwasserstoffgeruch oder durch Eintauchen eines mit Bleizucker getränkten Papierstreifens leicht erkennbar.

Harz lässt sich durch Kochen des Wachses mit der 4—5fachen Menge Weingeist, Erkaltenlassen, Filtriren und Verdunsten des Filtrates an dem spröden Rückstand, der bleiben wird, leicht erkennen. Es soll das weisse Fichtenharz nicht selten zur Wachsverfälschung dienen, der

Terpentingeruch des erwärmten oder in der warmen Hand gekneteten Wachses darf nicht so obenhin als ein Anzeichen von Verfälschung mit Harz angesehen werden, da Wachs, von Bienen erzeugt, die in der Nähe von Tannenwäldern leben, das sogenannte Pechwachs, diesen Geruch sehr deutlich an sich trägt.

Wallrath wird zum Verfälschen wohl nicht angewendet, weil er zu theuer ist, dagegen dienen, wie es vielfach erwiesen ist, Stearinsäure und Talg dazu, und deren Entdeckung ist nicht ganz leicht.

Talg giebt sich in Wachs zu erkennen, wenn seine Mengen nicht allzu gering sind, durch den Geschmack, den es beim Kauen annimmt. Wachskerzen, die mit Talg versetzt sind, zeigen beim Ausblasen den unangenehmen Acroleïngeruch. Diese Kennzeichen sind indessen etwas trügerisch. Der Schmelzpunkt des Wachses wird zwar durch Talgzusatz etwas erniedrigt, allein selbst 12 Proz. Talg bewirken eine so geringe Differenz, dass man sich des Thermometers zum Erkennen des Talgs nicht bedienen kann. Nach *Gottlieb*, der die Prüfung des Wachses zum Gegenstand einer genauen Untersuchung machte, bleibt als bestes Mittel die Aufsuchung der Oelsäure, die er nach folgender Methode bewerkstelligt. Ein Loth Wachs wird mit 6—7 Loth Kalilauge von 1,2 spez. Gewicht in einer Silber- oder Kupferschale unter fortwährendem Umrühren verseift, nach $1/2$ Stunde ist ein Seifenleim entstanden, der noch etwa eine Stunde gerührt und gekocht wird. Die gebildete Seife wird mit kaltem Wasser und etwas verdünnter Schwefelsäure versetzt, und das Gemenge in fortwährendem Kochen erhalten, bis das Fett klar obenauf fliesst und nach dem Erkalten abgenommen werden kann. Die Fettschicht schmilzt man nun im Wasserbade und setzt unter fortwährendem Umrühren sehr fein gepulverte Bleiglätte zu, bis die Masse nichts mehr aufnimmt, was sich an dem Aufhören des Blasserwerdens erkennen lässt. Die Bleiseife haltende Masse bringt man in einen verschliessbaren Kolben, übergiesst sie mit Aether und lässt diesen 3 Stunden lang unter öfterm Schütteln darauf einwirken. Es wird die ätherische Lösung von der festen, Fett und Bleioxyd haltenden Masse abfiltrirt und auf einen Gehalt an ölsaurem Bleioxyd, der in Aether löslich ist, geprüft. Schwefelwasserstoff erzeugt darin, wenn wenigstens 8 Proz. Talg dem Wachs zugesetzt worden, einen starken, braunschwarzen Niederschlag, aber bei auch nur 3 Proz. eine sehr deutliche Färbung von Schwefelblei. Weil indessen auch bei reinem Wachs unter den erwähnten Umständen etwas weniges Bleioxyd vom Aether aufgenommen wird und dieser durch Schwefelwasserstoff eine geringe Färbung erfährt, was Täuschung veranlassen könnte, ist es gerathen, die ätherische Flüssigkeit mit etwas verdünnter Salzsäure zu schütteln, die das Bleioxyd aufnimmt, die Aetherschicht abzuheben und verdunsten zu lassen und das zurückbleibende Fett zwischen zwei Behältern geleimten Papieres zu

pressen, wobei, wenn das Wachs talghaltig war, auf diesem ein Fettfleck bleibt, nichts aber zu bemerken ist, wenn das Wachs rein war. Einen andern Theil des Rückstandes nach Verdunstung des Aethers kann man mit Ammoniak behandeln und die Lösung mit Chlorcalciumlösung versetzen. Es erfolgt, wenn das untersuchte Wachs ganz rein war, kaum eine Färbung, bei auch nur 3 Proz. Talgzusatz aber eine deutliche weisse Fällung.

Stearinsäure möchte noch etwas schwieriger nachzuweisen sein. *Gottlieb* empfiehlt folgendes Verfahren: Man koche das fragliche Wachs mit Alkohol, dieser nimmt auf: Cerotinsäure, Ceroleïn, wenig Myricin und die Stearinsäure, falls diese vorhanden ist. Es scheiden sich beim Erkalten aus: das Myricin und die Cerotinsäure. Von der Stearinsäure aber bleibt neben dem Ceroleïn wenigstens so viel gelöst, dass dadurch die Eigenschaften des Rückstandes wesentlich geändert werden. Das Ceroleïn ist nämlich eine butterartige, nicht krystallinische Masse; es wird etwas härter und bekommt deutlich krystallinisches Aussehen, wenn so viel Stearinsäure demselben beigemischt ist, als sich in dem erkaltenden Alkohol gelöst erhalten kann.

Weil die Quantität der im kalten Alkohol löslichen Stearinsäure beschränkt ist, lässt sich eine Verfälschung auch nur mit geringen Mengen dieser Substanz nachweisen, dagegen kann aus dem gleichen Grunde auf diese Weise die Menge dieses Verfälschungsmittels nicht nachgewiesen werden. *Fehling* vereinfacht das Verfahren dahin, dass er das Wachs mit dem 20fachen Gewicht Alkohol 4—5 Minuten lang kocht und die Masse mehrere Stunden lang bis zum völligen Erkalten stehen lässt, dann filtrirt und das klare Filtrat mit Wasser versetzt. Die Cerotinsäure hat sich beim Erkalten des Alkohol schon abgeschieden, von der Stearinsäure aber bleibt etwas gelöst, das bei Wasserzusatz eine weisse, milchige Trübung veranlasst, die nicht erfolgt, wenn das Wachs ganz rein war. Auch zur Erkennung einer Verfälschung des Wachses mit Talg soll dieses Verfahren tauglich sein; in diesem Falle muss man zuerst mit nicht zu starker Natronlauge verseifen, die Natronseife mit Wasser und Säure zerlegen, die ausgeschiedene trockene Fettmasse mit Alkohol kochen und wie angegeben damit verfahren. Wenige Prozent Stearinsäure oder Talg sollen auf diese Weise ganz deutlich nachgewiesen werden können.

§ 126. Das **Palmöl** ist jetzt eines der wohlfeilsten Fette geworden; grosse Chancen bieten sich also nicht mehr für dessen Verfälschung. Erwähnt muss jedoch immerhin werden, dass man nicht bloss Zusätze, sondern völlige Substitutionen des Palmöls im Handel getroffen hat, z. B. aus Wachs, Talg, Schmalz, mit Curcuma gefärbt und mit Veilchenwurzeln, des Geruches wegen, versetzt. Essigäther löst aus solchen

Gemischen nur das Palmöl auf, und lässt das Uebrige ungelöst. Curcumazusatz wird durch Einrühren in Sodalauge an dem Braunwerden erkannt.

Bracannot fand ein Gemisch von 1000 Kilogramm, bestehend aus 65 % Wasser, 13 % Talg, 19—20 % Stearinsäure und ächtes Palmöl, 0,8 % Soda und 0,4 % Magnesia, unter der Bezeichnung Palmöl erster Qualität. Dieser Betrug wäre doch wohl zu plump. Ist vielleicht aus Versehen die gebräuchliche sogenannte Palmölwagenschmiere für Eisenbahnwagen falsch überschrieben worden? — Sie hat ganz ähnliche Zusammensetzung.

§ 127. **Wallrath.** Die äussern Eigenschaften dieser Substanz lassen nicht leicht andere Verfälschungen zu, als die Zusätze von Stearinsäure und Talg. Die Stearinsäure wird nachgewiesen durch Erwärmen des Wallraths über dem Wasserbad, Uebergiessen mit Ammoniakflüssigkeit, Umrühren und Erkaltenlassen. Die Stearinsäure bildet eine Ammoniakseife unter der erstarrten Wallrathdecke, aus der sich durch Salzsäure die Stearinsäure, oder durch Chlorcalciumlösung eine Stearinkalkseife fällen lässt. Es lässt sich auf diese Weise 1 % Stearinsäure im Wallrath noch erkennen.

Gottlieb fand, dass die Einfachheit dieser Methode sehr gestört wird, sobald — was eben nicht selten sein soll — bei vorkommender Verfälschung grössere Quantitäten Stearinsäure zugesetzt sind. Es bildet sich hierbei eine Ammoniakseife, die den Wallrath aufnimmt und eine Art Emulsion damit bildet, anstatt ihn auf der Oberfläche erstarren zu lassen.

Die Seifebildung zeigt allerdings auch in diesem Fall die Gegenwart von Stearinsäure und zwar eine grössere Menge derselben an, allein es hindert diess Verhalten die quantitative Bestimmung der Stearinsäure.

Talg ist in Wallrath schwerer nachzuweisen, weil dessen Verseifbarkeit ungefähr die gleiche ist wie die des Wallraths, weil die Produkte der Verseifung so wie die der trocknen Destillation, sei es vom Wallrath selbst oder dem selten fehlenden Wallrathöl herrührend, wenn auch nicht in Quantität so doch in Qualität gleich sind, weil die Löslichkeit beider in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nicht genugsam verschieden ist und weil endlich der Schmelzpunkt der Mischungen ebenfalls keine Anhaltspunkte gewährt.

Die Schnittfläche des Wallrath wird durch bedeutendern Talgzusatz ziemlich verändert, indem sie allen Glanz verliert.

Die angeführten Resultate der Bemühungen, sichre Mittel des Nachweises und der Bestimmung des Talges aufzufinden sind mehr negative. Trotzdem aber mussten sie hier angeführt werden, weil sie in vorkommenden Fällen zur Orientirung dienen können. Das Berichtete gründet sich auf Angaben von *Gottlieb*.

§ 128. **Butter.** Es sind hier nicht blos absichtliche Verfälschungen sondern Nachlässigkeiten bei der Darstellung der Butter zu beachten, die den Werth derselben herabdrücken können.

In unverfälschter Butter kann der Gehalt an Wasser und Käsestoff (Buttermilch) sehr beträchtlich variiren und auf deren Werth influiren.

Man wird am besten thun, sich des Aethers als Auflösungsmittels für das Butterfett zu bedienen und auf diese Weise die andern Bestandtheile abzuscheiden. Es kann die ätherische Fettlösung sorgfältig abgegossen, in ein tarirtes Schälchen gebracht, der Aether durch gelinde Wärme und bei Abwesenheit jeder Flamme verdunstet und der Rückstand, der im noch flüssigen Zustand am Boden des Gefässes keinen Rückstand erkennen lassen darf, abgewogen werden. Das Gewicht der Butter, welche zu diesem Versuch genommen wurde, ist bekannt, der Gewichtsverlust bedeutet Wasser und Käsestoff — bei gesalzener Butter auch noch Kochsalz. Es kann durch Ausspühlen des unter der Aetherschicht Gebliebnen in eine Schale, Abdampfen auf dem Wasserbad bis zur Trockne, Abwägen, Uebergiessen mit wenig Wasser, Filtriren, Trocknen des Filterrückstandes der Käsestoff und (und durch Glühen und Notiren des Gewichtsverlustes zwischen den beiden Wägungen) das Kochsalz, somit auch, wenn Käsestoff, Kochsalz und Fett addirt und vom Gesammtgewicht abgezogen werden, der Wassergehalt bestimmt werden. Die nöthigen Vorsichtsmassregeln beim Abwägen, Trocknen, Extrahiren etc. weichen von den gewöhnlichen Arbeiten nicht ab. Es ist aber zu bemerken, dass diese Methode einige Zeit in Anspruch nimmt, während durch die Nothwendigkeit polizeilichen Einschreitens oft nur ganz kurze Zeit für die Prüfung gestattet ist. Aus letzterm Grunde ist eine Vereinfachung des Verfahrens anzuführen, die nach *v. Babo* ganz befriedigende Resultate geben soll.

Zu der Ausführung der Operation sind einige Instrumente nöthig, deren Beschreibung zunächst hier folgt:

1) Zum Abmessen der Butter dient eine an beiden Seiten offene, gleich weite Glasröhre von $2^1/_2$ Zoll Länge und 2 Linien Weite. Diese ist an beiden Enden abgeschliffen und zwar am einen konisch, am andern aber flach. In dieselbe passt ein an einem Eisendrahte durch Einstechen und Umwinden befestigter, die Röhre fast luftdicht schliessender Kork, welcher mit Leichtigkeit in derselben verschoben werden kann. Beim Gebrauche wird der Stöpsel an das flach geschliffene Ende der Röhre zurückgezogen und diese durch Einstechen in einen Butterballen mit Butter gefüllt, wobei zu vermeiden ist, dass sich zwischen die Buttertheile Luft hineinziehe. An der Röhre ist eine Marke angebracht, welche als Mass für die zur Probe zu verwendende Quantität Butter dient.

2) Eine graduirte Röhre, am einen Ende luftdicht geschlossen, am andern abgeschliffen, durchweg gleich weit, $5^1/_2$ Zoll lang, $2^1/_2$ Linien weit,

ist am untern Ende in 10 gleich grosse Theile getheilt, und zwar so, dass diese 10 Theile genau dem Volumen der das Buttermaass bis zur Marke anfüllenden Butter entsprechen. Um dieses Volumen zu finden, füllt man das Maass, dessen Stöpsel auf die Marke eingestellt ist, mit Wasser, giesst dieses in die zu graduirende Röhre aus, wartet ungefähr $^1/_2$ Minute, bis sich alles Wasser gesammelt hat, und bezeichnet das Niveau desselben durch einen Feilstrich, wobei man den Stand des Wassers nach dem tiefsten Punkte desselben in der Mitte der Röhre abliest. Der unter dieser Marke befindliche Raum wird in 10 Theile getheilt und letztere mittelst einer scharfen Feile bezeichnet. $3^1/_2$ Zoll über der Graduirung wird noch eine andere Marke eingefeilt, deren Zweck später deutlich wird.

3) Die graduirte Röhre passt in eine Röhre aus Blech, welche, unten geschlossen, einen halben Zoll kürzer als die Glasröhre und gerade so weit ist, dass sich diese hineinschieben lässt. An dem oberen Theile derselben ist ein beweglicher Drahtbügel durch zwei Oehre so befestigt, dass man die Glasröhre mit Leichtigkeit ein- und ausschieben kann, während derselbe, wenn die Röhre an ihm hängt, eine senkrechte Stellung derselben zulässt. Diese Röhre ist durch eine starke Schnur von 5 — 6 Fuss Länge an das obere Ende einer 7 — 8 Fuss langen geraden Stange von $^3/_4$ Zoll Dicke vermittelst einer kleinen aufgesteckten Rolle so befestigt, dass sie sich mit Leichtigkeit im Kreise herumschwingen lässt, ohne sich um die Stange zu wickeln. Das untere Ende der Stange ist zugespitzt.

Um die Butter mittelst dieser Instrumente zu prüfen, füllt man, wie bereits bemerkt, durch Einstechen das Maass etwas über die Marke. Es gelingt dieses besonders bei dünnen Butterstücken, ohne dass man Luft hineinbringt, dadurch, dass man die Röhre in die auf dem Teller befindliche Butter senkrecht einsticht, bis der Rand der Glasröhre den Teller berührt. Nun schiebt man durch den Stöpsel, nachdem man die Röhre zurückgezogen hat, die Butter etwas über den Rand der Röhre vor und sticht auf gleiche Weise ein zweites Stück der Butter heraus, und wiederholt die Operation, bis die Röhre hinlänglich angefüllt ist. Dann schliesst man die Mündung mit dem Finger, drückt mit dem Korke gegen die Butter, so dass sie sich vollständig vereinigt, entfernt den Finger, schiebt den Kork genau auf die Marke und streicht das vorstehende Ende der Butter ab. Man setzt das Buttermaass auf den offnen Rand der graduirten Röhre, schiebt die Butter durch den Stöpsel in diese, und streicht dasjenige, was noch am Stöpsel hängen geblieben ist, am Rand der Röhre genau ab. Diese wird nun bis zur Marke mit reinem wasserfreien Aether gefüllt (diesen stellt man sich dar, indem man in 6 Unzen reinen käuflichen Aethers 1 Unze trockne, frisch ausgeglühte Potasche wirft, umschüttelt und den nach einiger Zeit geklärten Aether in ein rei-

nes, trocknes Glas abgiesst, in welchem er sorgfältig aufbewahrt wird), und durch Schütteln die Butter in diesem gelöst, während das offene Ende der Röhre durch Aufdrücken des Fingers luftdicht verschlossen bleibt. Es löst sich in Zeit von einer halben Minute alles Fett im Aether, während die Unreinigkeiten, Buttermilch, Wasser, sonstige Zusätze in diesen als trübe Flocken oder Tropfen herumschwimmen. Stellt man die Röhre ruhig hin, so setzen sich alle diese Unreinigkeiten nach ungefähr 24 Stunden vollkommen zu Boden und bilden eine Schicht, deren Dicke an der Theilung abgelesen werden kann. Jeder Grad entspricht, wie man sich durch auf anderem Wege angestellte Versuche überzeugt, ziemlich genau 10 Proz. der Verunreinigungen, seien diese nun Wasser oder andere Substanzen. Da man noch ganz gut halbe Grade ablesen kann, so lässt sich also der Buttergehalt auf diese Weise bis zu 5 Proz., ja noch genauer bestimmen.

Mittlere Buttersorten setzen eine Schicht von 2 Graden ab; sie enthalten demnach 80 Proz. Butter und 20 Proz. Verunreinigungen; bei schlechten Sorten, welche noch als verkäuflich angenommen wurden, durfte die Schicht nicht mehr als $2\frac{1}{2}$ Grad (75 Proz. Butter, 25 Proz. Verunreinigungen) betragen; dagegen wurden auch solche untersucht, bei denen die Verunreinigung bis zu 3 und $3\frac{1}{2}$ Grad (70 — 65 Proz. Butter, 30 — 35 Proz. Verunreinigungen) stiegen, ja eine Sorte zeigte sogar 4 Grad, also nur 60 Proz. Butter an.

Um das längere Stehenlassen zu umgehen, welches die Anwendung dieser Probe besonders für den polizeilichen Gebrauch sehr beschränken, wo nicht unausführbar machen würde, bedient man sich mit dem besten Erfolge der Anwendung der Centrifugalkraft. Da die Abscheidung der Verunreinigungen auf der Verschiedenheit des spezifischen Gewichts der ätherischen Butterauflösung und der Verunreinigungen beruht, diese Verschiedenheit aber durch Anwendung der Centrifugalkraft leicht um das Zehnfache vergrössert werden kann, so lässt sich hierdurch die Abscheidung in kürzester Frist eben so vollständig bewerkstelligen, als durch längeres Hinstellen.

Zu diesem Ende schliesst man die Röhre durch einen Kork und bringt dieselbe in die oben beschriebene Blechbüchse. Man geht an einen freien Platz, stellt die Spitze der Stange etwas in den Boden und schwingt die Stange so, dass die Blechbüchse einen horizontalen Kreis um die Stange beschreibt. Man beschleunigt die Bewegung der Art, dass die Umdrehung in einer halben Sekunde, d. h. so schnell als möglich bewerkstelligt ist. Nach etwa 60 bis 80 Umdrehungen lässt man die Büchse allmälig zur Ruhe kommen, zieht die Glasröhre heraus und liest das erhaltene Resultat ab. Man wiederholt nun diese Operation nochmals, und beobachtet, ob die beiden Resultate übereinstimmen. Sollte diess nicht der Fall sein (was übrigens sehr selten vorkommen

dürfte), so wiederholt man die Rotation nochmals. Die erhaltenen Resultate werden nun sicher übereinstimmen, und sobald diess der Fall ist, kann man überzeugt sein, dass die Abscheidung vollständig erfolgt ist, und das Resultat als genau ansehen. Man giesst den Aether ab und unterwirft den Rückstand, wenn nöthig, noch anderen chemischen Prüfungen, z. B. auf Stärkmehl u. s. w.

Die Substanzen, die man in verfälschter Butter bis jetzt gefunden hat, lassen sich in folgende Gruppen bringen:

1) Wasser. Borax und Alaun sollen dazu dienen, dass es leichter zurückgehalten werde;

2) pulverige Mineralsubstanzen: Thon, Gyps, Kreide, Schwerspath;

3) pulverige organische Substanzen: Stärkmehl, Mehl, zerriebene Kartoffeln, Quarkkäse;

4) färbende Materien: Orlean, Saffran, Curcuma;

5) andere Fette.

Borax und Alaun werden gefunden, wenn das Fett in Aether gelöst und bei Seite gebracht worden, in der Schichte die nicht in Aether aufgenommen worden, durch Versetzen derselben mit destillirtem Wasser, Filtriren, Abdampfen des Filtrates und Reagiren auf Alaunerde, Schwefelsäure, Borsäure (siehe Kap. III.).

Die pulverigen Mineralsubstanzen werden sich leicht am Boden der wässrigen Schichte absetzen, die sich unter der Aetherschichte befindet, und können nach ihrem physikalischen Verhalten erkannt und nach Kap. III. näher geprüft werden.

Die pulverigen organischen Stoffe werden beim Verdünnen der wässrigen unter dem Aether befindlichen Schichte darin suspendirt erscheinen. Mehl, Kartoffelmehl, Stärkmehl lassen sich durch ihre Reaktion auf Jodlösung, so wie durch das Mikroskop erkennen. Hat man sich von ihrer Abwesenheit überzeugt, so versetzt man die Flüssigkeit mit etwas Aetznatron, worin sich der Käsestoff zu einer nicht ganz klaren klebenden Flüssigkeit löst, aus der er durch Säure wieder ausgeschieden werden kann. Eindampfen der Flüssigkeit worin das Caseïn suspendirt ist und Verbrennen des Rückstandes wird das letztere durch den unangenehmen Horngeruch erkennen lassen. Der Gewichtsunterschied, den der getrocknete Rückstand und der Glührückstand zeigen, giebt das Gewicht des Käsestoffs.

Die färbenden Substanzen lassen sich durch Schütteln der Butter mit heissem Wasser oder mit schwachem Weingeist an diese Flüssigkeiten übertragen.

Curcuma erkennt man an dem Dunklerwerden der Farbe durch Zusatz einiger Tropfen eines Alkalis. Der Orleanfarbstoff (welches die wenigst unbedenkliche färbende Substanz sein möchte, da bei Berei-

tung der Paste sehr unreinlich zu Werke gegangen werden soll) wird in Weingeist aufgenommen nach dem Abdampfen ein gelbrothes Extrakt lassen, das durch einen Tropfen konzentrirter Schwefelsäure blau wird.

Fette oder Schmalzarten. Schweineschmalz, Gänsefett u. s. w. sind diejenigen Körper, die am wenigsten leicht nachgewiesen und mit den heutigen Mitteln ihrer Menge nach gar nicht bestimmt werden können. Einigen Aufschluss erhält man durch Schütteln der Butter mit 80prozentigem Alkohol, der die leichtflüssigen Fette und mit diesen die flüchtigen eigenthümlich riechenden Stoffe, durch die sich fast ein jedes Fett einem feinen Geruchsorgan zu erkennen giebt, aufnimmt, und es nach dem Abdampfen gleichsam konzentrirt zurücklässt. Dass dieses Hülfsmittel sehr unzuverlässig sei, bedarf keiner Erwähnung.

§ 129. **Schweineschmalz** bildet gegenwärtig einen wichtigen, aus Nordamerika namentlich kommenden Artikel im Grosshandel. Auch diess Fett ist vielfach mit Wasser innig gemengt und es sollen 10—12 % Wasser darin vorkommen, welche mittelst 2—3 % Alaun und 1 % Aetzkalk sich weit vollkommener darin verbergen lassen sollen. Durch Zergehenlassen und Wiedererkaltenlassen werden diese Körper eine untere Schichte bilden, in welcher dieselben leicht nachgewiesen und ihrer Menge nach bestimmt werden können.

XXIII. Kapitel.

Flüchtige Oele und aromatische Wasser.

§ 130. Unter den betrügerischen Beimengungen, die bei ätherischen Oelen vorkommen, sind an fremden Substanzen zu nennen hauptsächlich: Alkohol, fette Oele und harzige Materien. Es kommen aber ausser diesen beigemengt vor: andere ätherische Oele, wie die wohlfeilern, Terpentinöl, Rosmarinöl und andere.

Betrachten wir zuerst das Verhalten, das die ätherischen Oele im Allgemeinen zeigen, um nachher zu besondern Fällen überzugehen.

1) Alkohol, wenn er in etwas grösserer Menge beigemengt ist, lässt sich erkennen durch Schütteln des Oeles mit Wasser in einer graduirten Glasröhre; nach einiger Ruhe wird sich das Volum des Oeles vermindert, das des Wassers durch Alkoholaufnahme vermehrt haben.

Borsarelli schlägt vor, in ein graduirtes Glasröhrchen, zu zwei Drittheilen mit dem Oel gefüllt, nach und nach kleine Stückchen trocknen Chlorcalciums zu werfen, zu verschliessen und 4—5 Minuten unter

mehrmaligem Schütteln ins Wasserbad zu bringen. Das Chlorcalcium löst sich im Alkohol auf, und entsprechend dem Alkoholgehalt vermindert sich die Oelschichte. Ist nur wenig Alkohol vorhanden, so wird das Chlorcalcium feucht und klebrig. Ist gar keiner in dem Oele enthalten, so bleibt das Chlorcalcium ganz unverändert.

Bernoulli empfiehlt anstatt des Chlorcalciums das essigsaure Kali, das in gleicher Weise angewendet sich in Alkohol löst, in reinem ätherischem Oel unverändert bleibt.

Man hat auch, z. B. im Bergamotteöl, den Alkohol durch Schütteln mit Olivenöl entdeckt, der Alkohol scheidet sich ab und das ätherische Oel wird von fetten Oelen aufgenommen, die Mischung mit reinem ätherischem Oel geschieht leichter und vollständig.

Redwood empfiehlt für Entdeckung des Alkohol in Bittermandelöl Zusatz des doppelten Volums Salpetersäure von wenigstens 1,42 spez. Gewicht zu einer kleinen Probe des Oels. Ist es rein, so findet Anfangs keine Reaktion der Säure auf das obenauf schwimmende Oel statt, nach 2 — 3 Tagen aber verwandelt es sich in krystallisirte, gelblich gefärbte Benzoësäure. Enthält es 8 % Alkohol, so tritt sogleich Entwicklung salpetriger Dämpfe ein. Bei Anwendung einer Säure von 1,5 spez. Gew. erfolgt diese Erscheinung auch bei nur 3 % Alkoholgehalt.

Oberdörffer entdeckt den Alkoholgehalt ätherischer Oele an der Eigenschaft eines solchen Gemisches, durch Sauerstoffzutritt Essigsäure zu bilden. Der Apparat, dessen er sich bedient, ist das Glühlämpchen. Er giesst 2 — 3 Drachmen des zu prüfenden Oels auf einen flachen Teller und stellt in die Mitte ein gläsernes Tischchen (den Hals eines Arzneiglases), darauf ein Uhrglas mit 5 — 10 Gran Platinmohr. Ueber das Ganze stülpt er eine Glasglocke. Ein Streifen Lacmuspapier, über das Uhrgläschen gelegt, wird im Falle eines Alkoholgehaltes bald roth und die Essigdämpfe sind auch durch den Geruch erkennbar.

2) Seifenspiritus lässt sich am starken Schäumen beim Schütteln des Oeles erkennen. Durch Zusatz einer Säure wird ein (zuweilen festes) Fett ausgeschieden. Die unter dem Oele befindliche Flüssigkeit enthält ausser der zugesetzten Säure ein Alkali.

3) Fette Oele machen die ätherischen Oele etwas dickflüssig, beim Schütteln bleiben leicht Luftblasen an der Oberfläche der so verfälschten Oele hängen. Ein ätherisches Oel, mit der 8fachen Menge Alkohol von 0,823 (40^0 Baumè) gemischt, löst sich ganz auf; ein Zusatz fetten Oels (mit Ausnahme von Ricinusöl, das in Alkohol löslich ist) giebt sich durch Ausscheidung zu erkennen.

Ein mit fettem Oel versetztes ätherisches Oel giebt einen beim Erwärmen nicht wieder verschwindenden Fleck auf weissem Papier.

4) Eine harzige Beimengung bleibt ebenfalls auf dem Papier zurück und wird durch Alkohol davon leicht entfernt, ein fettes Oel nicht.

5) Die Erkennung andrer flüchtiger Oele von geringerem Preise lässt sich oft nicht ganz leicht bewerkstelligen.

Es sind zwei Reaktionen in neuerer Zeit angegeben worden, mittelst deren sich die flüchtigen Oele in zwei Gruppen scheiden lassen.

Bekannt ist es, dass ein Theil derselben sauerstofffrei sind, die grössere Zahl aber Sauerstoff enthält. Ob ein Oel zu der einen oder andern Gruppe gehört soll sich nach *Hoppe* auf folgende Weise erkennen lassen.

Das Nitroprussidkupfer (erhalten durch Fällen eines löslichen Kupferoxydsalzes mit Nitroprussidnatrium, Sammeln und Auswaschen des Niederschlages auf einem Filter und Trocknen bei 100^0 C.) ganz gut getrocknet und in ganz geringer Menge — ein Körnchen von Stecknadelkopfgrösse — mit einigen Tropfen eines ätherischen Oeles in einem Reagenzgläschen einige Minuten lang gekocht und dann zur Ruhe gestellt zeigt mit einem sauerstofffreien Oel, namentlich Terpentinöl, einen grünen oder blaugrünen Niederschlag, das darüber stehende Oel ist aber farblos oder schwach gelb gefärbt. In sauerstoffhaltigen Oelen, die frei sind von Beimengungen sauerstofffreier, wird das Nitroprussidkupfer schwarz, grau oder braun und das darüberstehende Oel wird dunkler, und zwar dunklergelb, gelbbraun oder grünbraun.

Es verhalten sich wie Terpentinöl: Pomeranzenöl, Neroliöl, Wachholderbeeröl, Citronenöl, Sabinaöl, ätherisches Senföl und Bittermandelöl. Das andere Verhalten zeigten: Kümmelöl, Fenchelöl, Lavendelöl, Krausemünz- und Pfeffermünzöl, Melissenöl, Mayoranöl, Salbeyöl, Wermuthöl, Wurmsamenöl, Nelkenöl, Cajeputöl, Sassafrasöl, Cassiaöl, Rautenöl.

Nicht in die gleichen zwei Gruppen werden die flüchtigen Oele durch folgendes Reagens geschieden.

Greville Williams fand, dass einige ätherische Oele, die man auf ein Papier tropfen lässt, das vorher in Bleizuckerlösung getaucht, dann in Schwefelwasserstoffgas gehalten und darin geschwärzt wurde, nach dem Verdunsten das Papier bleichen, andre nicht.

Das Papier wurde gebleicht durch Terpentinöl, Münzeöl und Lavendelöl, nach *Overbek* auch durch Rosmarinöl. Nicht gebleicht wurde es durch Pomeranzenöl, Anisöl, Cassiaöl und nach *Overbek* auch durch Citronenöl, Sabinaöl, Bergamotteöl, Cajeputöl, Wachholderöl und Thymianöl.

Diese Eigenschaft hängt also nicht gerade mit dem Sauerstoffgehalt der Oele zusammen, es scheint hier das Ozon, mechanisch im Oele enthaltner aktiver Sauerstoff, der sich in Terpentinöl durch Lichteinfluss und Schütteln mit atmosphärischer Luft bildet, im Spiele zu sein. Ob nicht das Alter, die Aufbewahrungsart, Verschiedenheit der Beleuch-

tung beim Versuche selbst grossen Einfluss auf das Resultat haben, sind naheliegende Fragen.

§ 131. **Spezielle Fälle**, auf welche man besonders aufmerksam wurde sind:

1) Dem Neroliöl wird zuweilen die sogenannte Essence petitgrain (aus den Kelchen und ganzen Blüthenknospen der Orangen gemacht) als viel wohlfeiler beigegeben. Diess soll sich erkennen lassen durch Eintauchen von Zucker in das Oel und Lösen desselben in Wasser, welchem das verfälschende Oel bittern Geschmack ertheilt (?).

2) Rosenöl enthält ausser den genannten Beimischungen zuweilen Wallrath. Durch Eintauchen der Originalfläschchen in Wasser von 25^0 Cels. wird das ätherische Oel flüssig und der Wallrath setzt sich ab; ausser diesem Mittel ist die Untersuchung, wie oben angegeben, auf Fette zu führen. Enthalten die Flacons, wie es auch oft der Fall ist, eine durchscheinende Gallerte, die nur mit reinem Rosenöl imprägnirt und bedeckt ist, so dient ebenfalls Erwärmung, wozu schon Handwärme ausreicht, zur Entdeckung des Betrugs. Ferner dient zur Fälschung des Rosenöls auch Geraniumöl. Gleiche Theile Rosenöl und englische Schwefelsäure zeigen den unveränderten Rosengeruch, Geraniumöl bekommt dadurch einen sehr starken und unangenehmen Geruch, so dass es ziemlich sicher als Zusatz des Rosenöls erkannt werden kann. Rosenholzöl, das auch zur Verfälschung des Rosenöls dient, sowohl als Geraniumöl werden durch Schwefelsäure gebräunt, reines Rosenöl bleibt farblos. Auch lassen sich letztere Oele, wenn sie dem Rosenöl zugesetzt worden, dadurch erkennen, dass das vermischte Rosenöl, wenn es in einem Uhrglase neben einem andern Glas, worauf sich ein wenig Jod befindet, auf einen Teller gestellt und das Ganze mit einer Glasglocke bedeckt wird, von dem verdunstenden Jod sehr bald braun bis schwarz gefärbt wird, während reines Rosenöl farblos bleibt.

3) Cassiaöl wird oft mit Nelkenöl versetzt; *Ulex* prüft auf nachfolgende Weise: Aechtes Cassiaöl verbreitet, in einem Uhrglase erhitzt, einen milden, süssriechenden Dampf. Bei Gegenwart von Nelkenöl ist dieser schärf und zum Husten reizend.

Mit rauchender Salpetersäure schäumt ächtes Cassiaöl nicht, aber es krystallisirt, Nelkenöl macht es schäumen und es lässt ein rothbraunes Oel.

Mit sehr starker Aetzkalilauge erstarrt ächtes Cassiaöl nicht, nelkenölhaltiges aber erstarrt.

Ein bis zwei Tropfen ächten Cassiaöls, in Alkohol gelöst, werden bei Zusatz einiger Tropfen Eisenchloridlösung rein braun. Frisches Nelkenöl wird bei dieser Behandlung blau, altes grün, Gemenge liefern eine Farbe zwischen Braun und Grün.

4) Das Steinöl kommt oft mit Terpentinöl versetzt vor; diese Verfälschung lässt sich nach *Saladin* erkennen durch Zusammenreiben des verdächtigen Oels mit einigen Gran Jodkalium und etwas Wasser. Enthält das Steinöl Terpentinöl, so wird das Wasser sofort gelb bis orangefarben, was bei Abwesenheit des Terpentinöls nicht eintritt. Man soll durch dieses Mittel $^1/_{30}$ Terpentinöl nachweisen können.

Wird durch eine Probe von Steinöl, das sich in einer von aussen gut abgekühlten (mit Schnee oder einem Gemisch von Glaubersalz und Salzsäure umgebenen) Glasröhre befindet, ein Strom trocknen salzsauren Gases geleitet, so scheiden sich, falls es auch nur einige Prozente Terpentinöl enthält, bald, namentlich nach mehrstündigem Stillestehen in der Kälte, Krystalle von dem sogenannten künstlichen Kampher aus, die sich in reinem Steinöl nicht bilden.

Auch im Bernsteinöl lässt sich durch dieses Mittel das Terpentinöl nachweisen.

5) Statt des Bittermandelöls wird ein Surrogat in den Handel gebracht, das Nitrobenzol, dem man den Namen Essence de Mirbane gegeben hat. Etwas verschieden ist zwar der Geruch dieses Produkts von dem des Bittermandelöls, doch so wenig, dass nur Geübtere den Unterschied erkennen. Nicht nur dass das Mirbanöl an der Stelle von Bittermandelöl verkauft wird, es wird auch dem letztern in betrügerischer Absicht zugesetzt.

Zur sichern Erkennung dieser Fälschung kann man sich nach *Maisch* des Verhaltens des Nitrobenzols zur alkoholischen Kalilösung bedienen. Während nämlich das ächte Bittermandelöl sich durch Behandlung mit alkoholischer Kalilösung in Benzoësäure, die an das Kali tritt, verwandelt, geht das Nitrobenzol unter demselben Einflusse in ein dunkelbraunes Harz über, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol oder Aether löslich ist, in gelben Krystallen daraus anschiesst und von seinem Entdecker *Zinin* den Namen Azoxybenzid erhalten hat.

Der Versuch wird so angestellt, dass man etwa 1 Gramm des verdächtigen Oels in 8 Grammen Alkohol auflöst, 1 Gramm Kalihydrat hinzusetzt, das Ganze so lange erhitzt, bis zwei Drittel des Alkohols verjagt sind, und dann bei Seite stellt. War das Bittermandelöl rein, so hat man nur eine braungelbe Flüssigkeit ohne alle krystallinische Ausscheidung und mit Wasser klar mischbar. Enthielt es aber Nitrobenzol, so findet man, je nach dem Grade der Verfälschung, eine grössere oder kleinere Menge einer harten braunen krystallinischen Masse ausgeschieden, und die dazwischen liegende alkalische Flüssigkeit ungefärbt.

6) Perubalsam*) soll mit Ricinusöl und Copaivabalsam verfälscht

*) wird, wenn auch strenge genommen nicht in diess Kap. gehörend, am passendsten hier untergebracht sein.

vorkommen. Erstres ist nach *Ulex* zu erkennen durch Mischen von 10 Tropfen des fraglichen Balsames mit 20 Tropfen konzentrirter Schwefelsäure, wobei sich ein brüchiges nicht schmieriges Harz bilden soll. Copaivabalsam entwickle bei dieser Behandlung Geruch nach schwefliger Säure. In einem Bad kochender Schwefelsäure (bei 190^0 C.) erhitzt geht eine Flüssigkeit über, die bei einem reinen Perubalsam ganz erstarrt und mit Aetzkali versetzt kein Oel zurücklässt. Geschieht diess, so wird die salzige Flüssigkeit entfernt und dem Oel Jod zugegeben, das Explosion veranlassen soll, wenn Copaivöl in dem Destillate sich befindet.

§ 132. Die destillirten oder aromatischen Wasser sind bekanntlich Auflösungen ätherischer Oele in Wasser, die bei der Bereitung erstrer mitgenommen worden. Es soll auch da Beimischung eines wohlfeilern zu den kostbarern vorkommen. Wenn die Unterscheidungsmittel für die flüchtigen Oele unzuverlässig sind, so ist noch weniger Sicheres für diese Fälle bekannt. Dagegen verdient folgende Erfahrung unsre Aufmerksamkeit. Die Wasser enthalten, namentlich das Orangeblüthwasser Kupfer und Blei, von den sogenannten Estagnons, den dünnen, gelötheten, oft schlecht verzinnten Gefässen, worin sie versendet werden, herrührend. Durch Konzentriren und Einleiten von Schwefelwasserstoff in das bis auf $^1/_4$ abgedampfte Wasser lassen sich diese Metalle erkennen.

XXIV. Kapitel.

Feste, flüssige und gasförmige Beleuchtungsmittel.

Untersuchung auf die Leuchtkraft.

§ 133. Die Leuchtkraft der gebräuchlichen Beleuchtungsmaterialien, des Unschlitt, Wachses, der Stearinsäure, der fetten Oele, Camphine, des Photogene u. s. w. lässt sich nicht, ähnlich der Heitzkraft der Brennstoffe, aus der Elementarzusammensetzung durch theoretische Betrachtungen ermitteln. Auch zur Werthung eines Leuchtgases trägt die Kenntniss seines Prozentgehaltes an Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff wenig bei; es ist also auch da die Elementaranalyse nicht das Mittel, durch das man Aufschlüsse erwarten kann. Jedes Leuchtgas ist ein Gemenge von Gasen und Dämpfen, worunter nur wenige sind, welchen ein stärkeres Leuchtvermögen zukommt (Elaylgas u. A.), während andre zwar brennbar aber wenig leuchtend (Grubengas, Wasserstoff, Kohlenoxyd), und endlich eine dritte Gruppe (Stickstoff, Sauerstoff, Kohlen-

säure) selbst nicht brennbar sind. Die chemische Analyse des Leuchtgases dreht sich immer nur um die Nachweisung und Bestimmung der Menge dieser einzelnen Gase.

Man kann sagen, dass wenigstens zur Ermittlung der Leuchtkraft auch diese Art der chemischen Zerlegung in die einzelnen Gasarten niemals angewandt wird. Aus diesem Grunde und weil die Beschreibung der neuern Methoden der Gasanalyse und der dazu nöthigen Apparate nur bei einiger Weitläufigkeit den Nutzen bringen kann, danach die Arbeit ausführen zu können, weil endlich die theoretischen Entwicklungen ebenfalls nicht in Kürze abgehandelt werden können, müssen wir die Gasanalyse, als über den gebotnen Raum und das Ziel, das wir im Auge haben, hinausgehend, ausfallen lassen und bezüglich ihrer auf die speziellern Abhandlungen über diesen Gegenstand verweisen*).

§ 134. Bestimmung der Leuchtkraft auf photometrischem Wege.

Die Prüfung auf den Nutzeffekt eines zur Beleuchtung dienenden Leuchtgases, Oels oder Fetts kann nur eine vergleichungsweise sein, d. h. es kann nur ermittelt werden, wie viel mehr oder weniger dasselbe leistet, als ein anderes. Die Güte eines Beleuchtungsmaterials, seine Leuchtkraft, hängt aber ab 1) von der Lichtstärke, d. h. der Lichtintensität, die es in einer gegebenen Zeit, verglichen mit einem andern Stoffe, liefert, 2) von dem Verbrauch an Material, um die Lichtstärke hervorzubringen. Die Leistung eines Leuchtmittels also steigt mit der zunehmenden Lichtintensität und mit dem geringer werdenden Stoffverbrauch, ist daher gleich der Lichtstärke, dividirt durch den Materialverbrauch.

Die letztere Grösse des Stoffverbrauchs von festen oder flüssigen Beleuchtungsmitteln wird ganz einfach gefunden durch Abwägen vor dem Versuch und Wiederwägen nach einer gewissen gemessenen Dauer des Brennens. Von Leuchtgasen wird das in einer gewissen Zeit gebrauchte Volum gemessen.

Die Lichtintensität wird bestimmt durch die Instrumente, welche unter dem Namen Photometer bekannt sind.

Dieselben gründen sich auf den physikalischen Lehrsatz, dass die Intensität der Erleuchtung einer Fläche in dem Verhältniss abnimmt, in welchem das Quadrat der Entfernung zwischen ihr und dem Lichtquell wächst. Die Lichtintensitäten zweier Lichtquellen, die ungleich sind, lassen sich dem Grade nach nur dadurch vergleichbar machen, dass man die Entfernungen derselben von einer das Licht auffangenden

*) Gasometrische Methoden von *Robert Bunsen*. Braunschweig 1857.
Anleitung zur organischen Analyse und Gasanalyse von *J. Schiel*. Erlangen 1860.

Wand so lange verändert, bis die Einwirkungen beider gleich sind und dann die Entfernungen misst.

Wenn also zwei Lichte, wovon das eine 2, das andere 3 Fuss von einer weissen Wand absteht, diese ganz gleichstark beleuchten, so ist die Lichtintensität des einen $= 2^2 = 4$, während die des andern $3^3 = 9$ ist. Man hat nur die Entfernung der beiden Flammen so zu richten, dass sie gleichviel Licht auf die gegenüberliegende Wand werfen, die Entfernungen zu messen und ins Quadrat zu erheben, um die Lichtstärken zu finden. Um beurtheilen zu können, wann jede der Flammen die Wand gleichstark beleuchtet, dienen die Photometer.

Das älteste und einfachste derselben ist dasjenige von *Rumford* (Fig. 50). In einer Entfernung von einigen Zollen vor der Wand *C D*

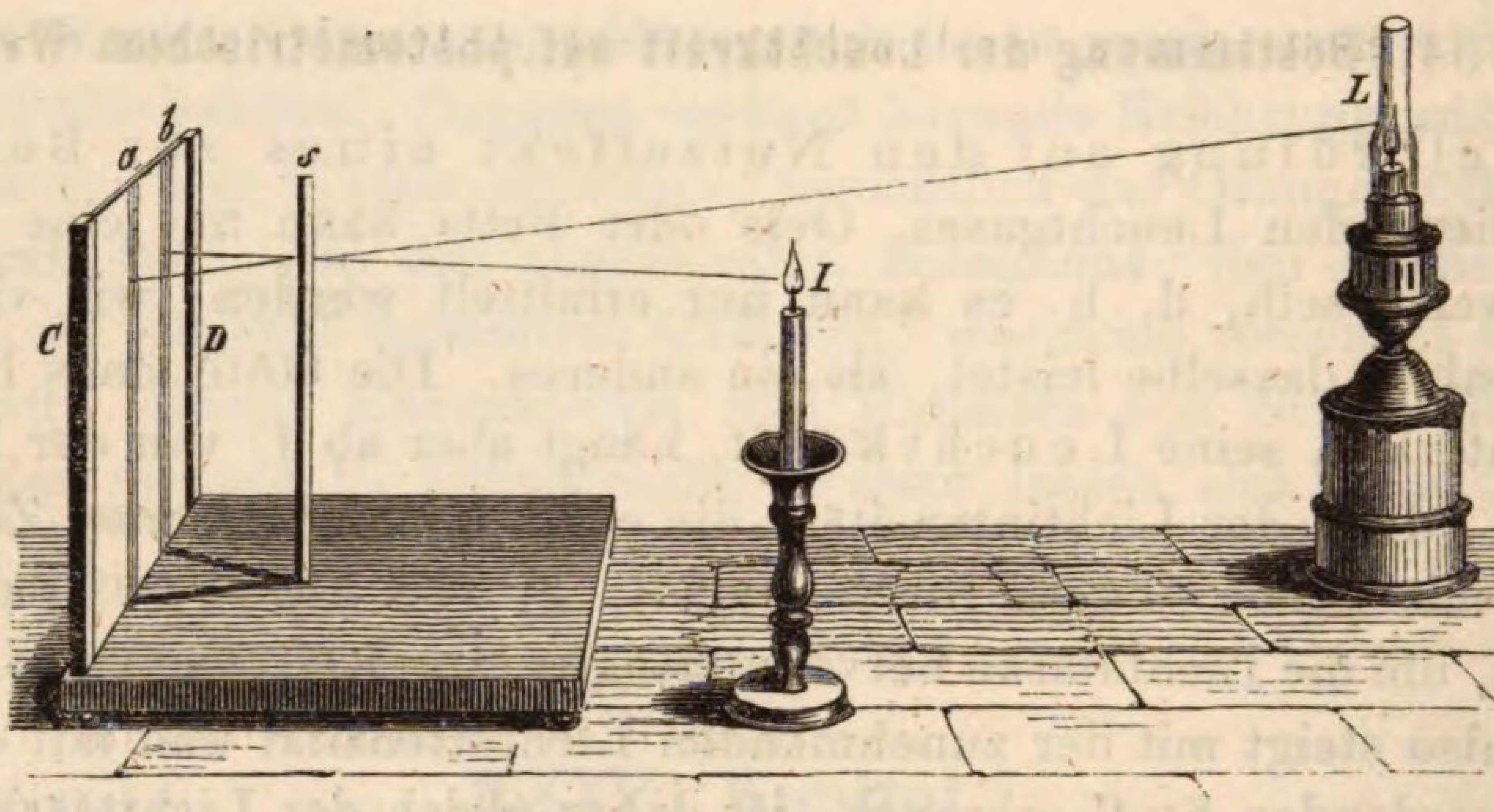


Fig. 50.

steht ein runder, etwas berusster Eisenstab *s*, gegen welchen die beiden Flammen *L* und *l* so gestellt sind, dass die beiden Schatten, welche jeder von den Stäben auf die Wand wirft, nahe neben einander fallen. Wenn diese Schatten *a* und *b* (Halbschatten) gleichtief erscheinen, d. h. wenn der vom Lichte *L* erzeugte durch die beleuchtende Kraft der Flamme *l* eben so hell wird, als der der Flamme *l* entsprechende, der von *L* beleuchtet ist, so sind die Lichtstärken, welche beide Flammen auf der Wand verbreiten, unter sich gleich. Das Gebräuchlichste ist: dass man eine grosse weisse Papierfläche als schattenauffangendes Mittel braucht und die Schattentiefe von der Seite aus beurtheilt, auf welcher die Flammen stehen. In diesem Falle ist zu rathen, möglichst senkrecht auf die Wand zu sehen; besser ist aber die Modifikation, dass man ein durchscheinendes Papier auf einen Rahmen spannt und die beiden Schatten darauf fallen lässt. Auf der hintern Seite des Papierrahmen steht ein Beobachter mit einem Licht, der durch Nähern oder Entfernen des Lichtes leicht findet, ob die Schatten g a n z g l e i c h z e i t i g verschwinden, d. h. ob sie gleich tief sind.

Ein andres, ebenfalls auf sehr einfachen Prinzipien ruhendes Photometer ist das von *Ritchie* (Fig. 51). *A B* ein längliches innen und

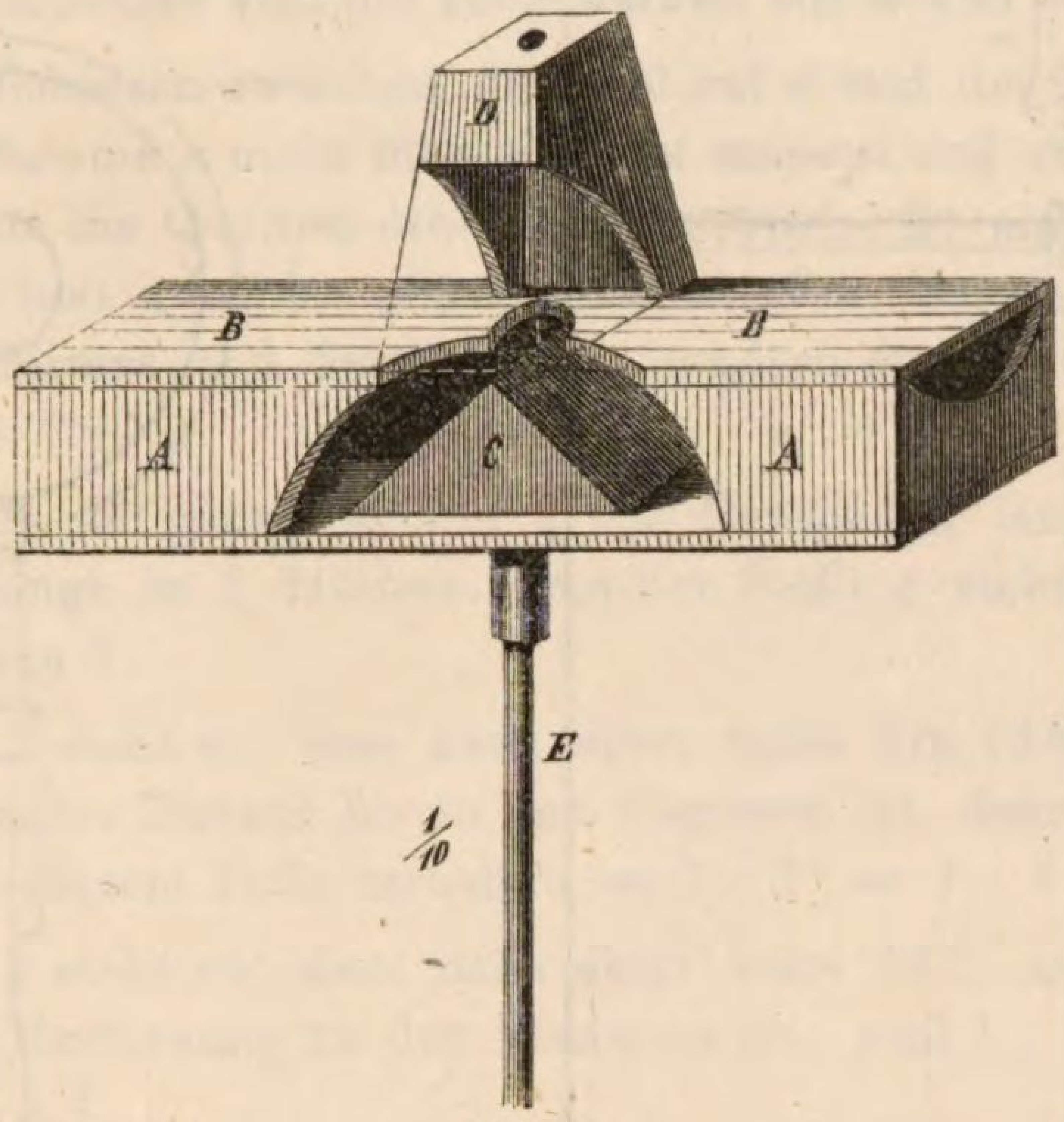


Fig. 51.

aussen geschwärztes Holzkästchen, an beiden Enden mit halbkreisförmigen Oeffnungen versehen, *C* ein Prisma mit weissem Papier überzogen, *D* eine auf dem Deckel *B B* angebrachte abgestumpfte Pyramide in deren oberer Fläche eine kleine Oeffnung angebracht ist, in dem Deckel *B B* ist eine etwas grössere Oeffnung; die beiden sind senkrecht über einander und so angebracht, dass die Kante von *C* in deren Durchmesser fällt. Die zu vergleichenden Lichte stehen so, dass sie durch die seitlich angebrachten halbkreisförmigen Oeffnungen hindurch das Prisma *C* bescheinen. Man rückt auf einem horizontalen Brett das eine der Lichte so lange, bis die beiden Flächen von *C* gleich hell beleuchtet erscheinen. Täuschungen werden leicht veranlasst durch die verschiedene Farbe der beiden Lichte, die auch eine verschiedene Färbung der beiden reflektirenden Flächen hervorbringt.

Das Photometer von *Bunsen* ist in verschiedenen Modifikationen ausgeführt worden, die Construktion, welche *Wright* demselben gegeben hat, ist die in Gasfabriken häufigst angetroffene.

Auf den vertikalen Stäben *s s* Fig. 52 ruht die Schiene *a a* etwa 8—10′ lang, der Stab *s* rechts hat an seinem obern Ende einen Gasbrenner *n* (wenn die Leuchtkraft eines Gases gemessen werden soll), dem das durch eine genaue Gasuhr gegangne, also gemessne Gas durch einen Kautschukschlauch *b* zugeführt wird. Auf der andern Seite am Ende der Schiene *a* ist die Normalkerze *m*. Zwischen den beiden mit einander zu vergleichenden Flammen befindet sich *c* ein Schieber, der

auf a hin und her geschoben werden kann und einen Schirm d trägt. Der Schiebschlitten c und der Schirm sind in Fig. 53 in etwas vergrös-

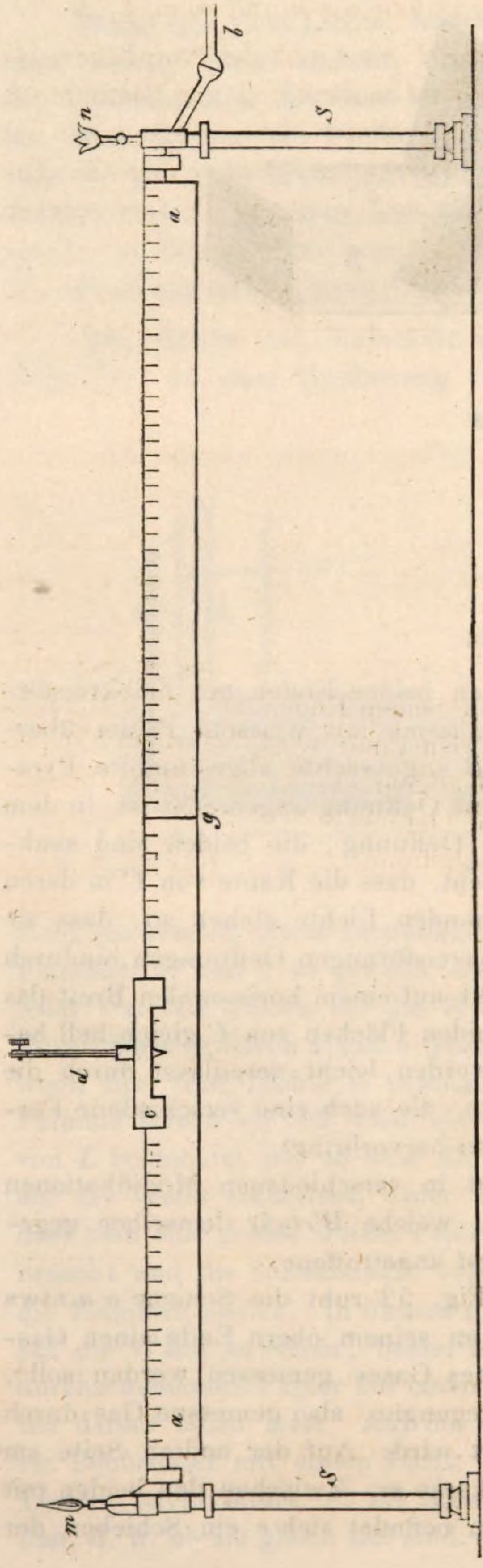


Fig. 52.

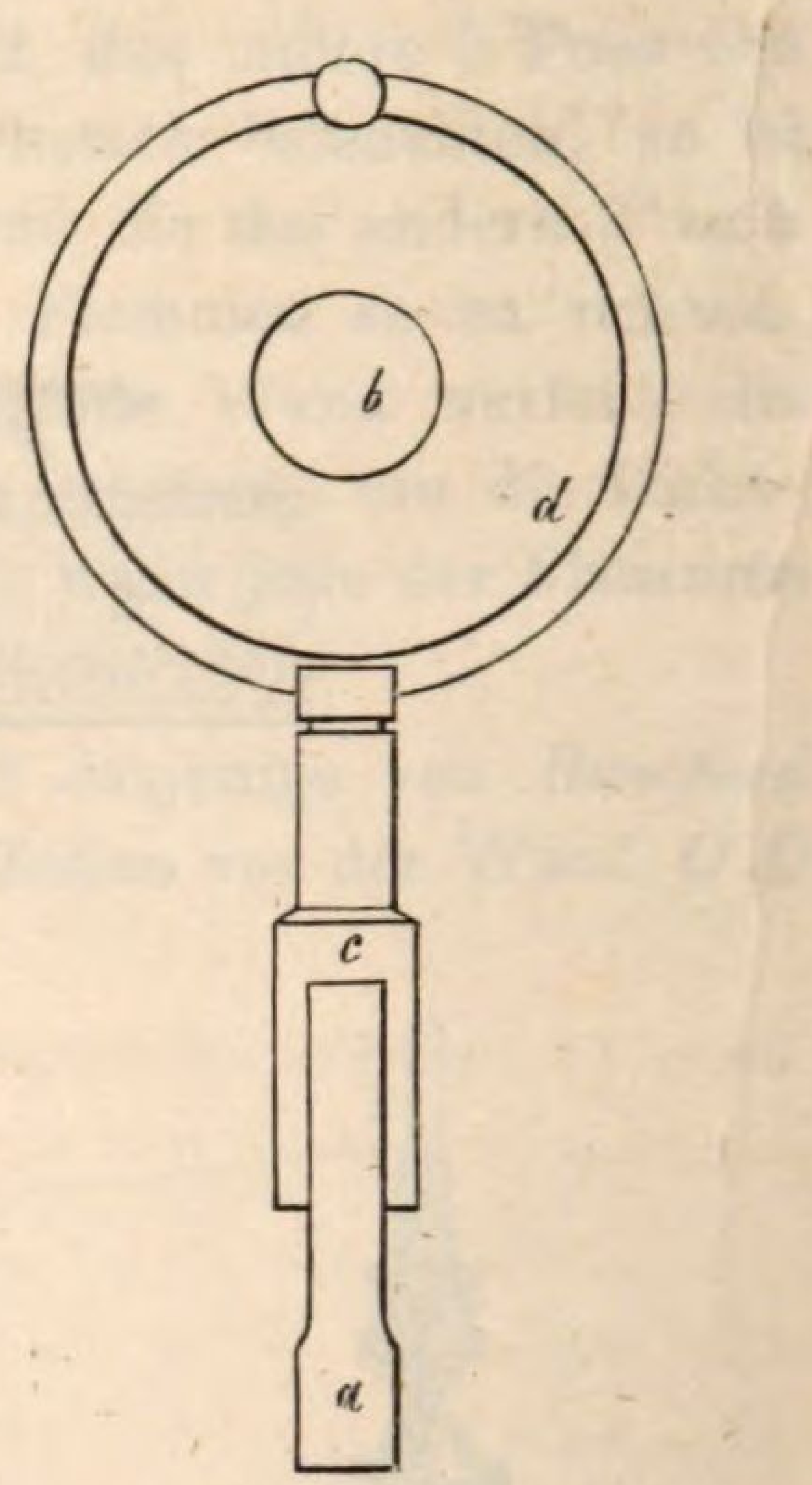


Fig. 53.

sertem Maassstab dargestellt. Der Schirm ist aus Papier gemacht und hat in seiner Mitte einen runden, durch eine Auflösung von Wallrath in Steinöl hervorgebrachten Fleck, b, der etwas transparenter ist, als das übrige Papier. Angenommen die beiden Flammen m und n hätten ganz gleiche Lichtstärke, dann würde weder rechts noch links der Fleck b heller erscheinen, sobald der Schirm genau in die Mitte der beiden Flammen, in g aufgestellt ist. Rückte man aber nach rechts gegen n, so würde der Fleck von dieser Seite besehen dunkler, von m aus besehen heller erscheinen, als die übrige Papierfläche. Man hat also in dem Aussehen des Flecks ein Mittel, um die Stärke beider

Flammen mit einander zu vergleichen; war z. B. die Distanz von *d* und *m* = 2, die von *d* und *n* = 3 und auf keiner Seite mehr der Fleck *b* zu erkennen, so verhielten sich die Lichtstärken von *n* und *m* = 4 : 9.

Um die Distanzen zwischen dem Schirm *d* und der Normalkerze *m* sowie der Gasflamme *n* nicht immer zuerst messen und zur Bestimmung der Lichtstärken ins Quadrat erheben zu müssen, ist ein Maassstab auf *a* aufgetragen, und zwar ist dieser so beschaffen, dass er nicht die Distanzen des Schirmes und der Flamme, sondern direkt die Lichtstärken angiebt.

Es sei z. B. die ganze Schiene *a* 180 Centimeter lang. Der Punkt *g* theilt die Länge in 2 Hälften. An der Stelle *g* steht aber nicht die Zahl 90, sondern 1.

Die Zahl 2 steht so, dass nach einer Seite hin 144, nach der andern 36 Centimeter Distanz bis zu den Flammen ist, denn die Distanzen müssen sich in diesem Falle verhalten $= 1 : 2^2 = 1 : 4 = 36 : 144$.

Die Zahl 3 steht so, dass nach einer Seite 162, nach der andern 18 Centimeter Entfernung zu den Flammen ist, weil $1 : 3^3 = 1 : 9 = 18 : 162$ ist u. s. f.

An diesem Instrumente ist oft die weitere Einrichtung angebracht, dass hinter *d* zwei kleine Spiegel, die in einem Winkel von 90^0 gegen einander stehen, befestigt sind. Es sind in demselben die beiden Flächen des Schirmes *d* abgespiegelt und können gleichzeitig durch Hineinblicken in diesen Spiegel von dem Beobachter übersehen werden.

Bei diesen Photometern ist das Haupterforderniss, dass das Zimmer nicht einen hellen Anstrich habe, damit die Wände möglichst wenig Licht reflektiren.

Die grösste Schwierigkeit bei den photometrischen Versuchen bietet die Wahl einer passenden Einheit, auf welche man die verglichnen Flammen zurückführt. Man bedient sich hiezu gewöhnlich einer Kerze, sei es eine Stearin-, Wachs- oder Wallrathkerze. Die Dicke und Länge der Kerzen, die Anzahl die auf 1 Pfd. gehen, die Verschiedenheit des Civilpfundes in verschiedenen Ländern, der Gebrauch ob Netto- oder Bruttopfund zu verstehen ist und andere Umstände noch wirken natürlich sämtlich nachtheilig ein, so dass man die Lichtstärkemessungen eines Beobachters selten auf die Angaben eines andern genau zurückführen kann.

Vermehrt werden die Schwierigkeiten durch die Ungleichheit des Brennens der Kerzen, da die kurzabgeschnittne eine kleinere Flamme giebt, als die mit höherem Docht, die frischgeputzte heller brennt, als die mit Russansatz am Dochte u. s. w. Diese Einflüsse sämmtlich geben den Lichtstärkebestimmungen eine grosse Unsicherheit.

Man hat desshalb auch als Normalflamme diejenige einer Uhrlampe genommen, aber auch hier treten Hindernisse ein wegen der Dochtweite, Reinigung und Art des Brennöles u. s. w.

Es soll noch an einem Beispiele dargelegt werden, was weiteres zu thun ist, um *a*) die Leuchtkraft, *b*) den Leuchtwerth zu ermitteln.

a) Eine Kerzenflamme gebe die Lichtstärke = 1.
b) Eine Moderateurlampe ,, ,, ,, = 4.
c) Eine Gasflamme ,, ,, ,, = 10.

Es betrage in einer gegebenen Zeit, z. B. 1 Stunde,

der Konsum von *a* 16 Grmm
,, ,, ,, *b* 48 ,,
,, ,, ,, *e* 4' C.C.

Es koste 100 Grmm von *a* 20 Centimes. oder Pfennige etc.
100 ,, ,, *b* 18 ,, ,,
100 C.C. ,, *c* 90 ,, ,,

Die Leuchtkraft von *a* verhält sich zu der von *b*

$$= \tfrac{1}{16} : \tfrac{4}{48} = 3 : 4.$$

Die Leuchtkraft von *c* ist mit *a* und *b* nicht vergleichbar, da man ein anderes Maass für den Konsum hat.

Die Beleuchtungskosten, abgesehen von der Lichtstärke, betragen

$$\text{pro Stunde von } a = \frac{16 \times 20}{100} = 3{,}20 \text{ Centimes oder Pfennige}$$

$$\text{von } b = \frac{48 \times 18}{100} = 8{,}64 \quad ,, \quad ,, \quad ,,$$

$$\text{von } c = \frac{90 \times 4}{100} = 3{,}60.$$

Werden diese Zahlen durch die Lichtstärke dividirt, so erhält man die Beleuchtungskosten bei gleichen Effekten, und zwar

$$\text{für } a = \frac{3{,}20}{1} = 3{,}200$$

$$\text{für } b = \frac{8{,}64}{4} = 2{,}16$$

$$\text{für } c = \frac{3{,}60}{10} = 0{,}36,$$

d. h. wenn eine gewisse Menge Licht mit dem Material *a* hervorgebracht 3,2 Centimes, Pfennige etc. kostet, so kostet die nämliche Lichtmenge aus *c* erzeugt 0,36 Centimes, Pfennige etc.

Der Leuchtwerth drückt aus die Lichtmenge, die bei gleichen Kosten hervorgebracht wird.

Nennen wir den Leuchtwerth für *a* = 1,

$$\text{so ist der für } b = \frac{3{,}20}{2{,}16} = 1{,}48$$

$$\text{und der für } c = \frac{3{,}20}{0{,}36} = 8{,}8.$$

§ 135. Da das photometrische Verfahren, wie bemerkt worden, viele Unsicherheit in sich schliesst, ist es von hohem Werthe, für dasjenige

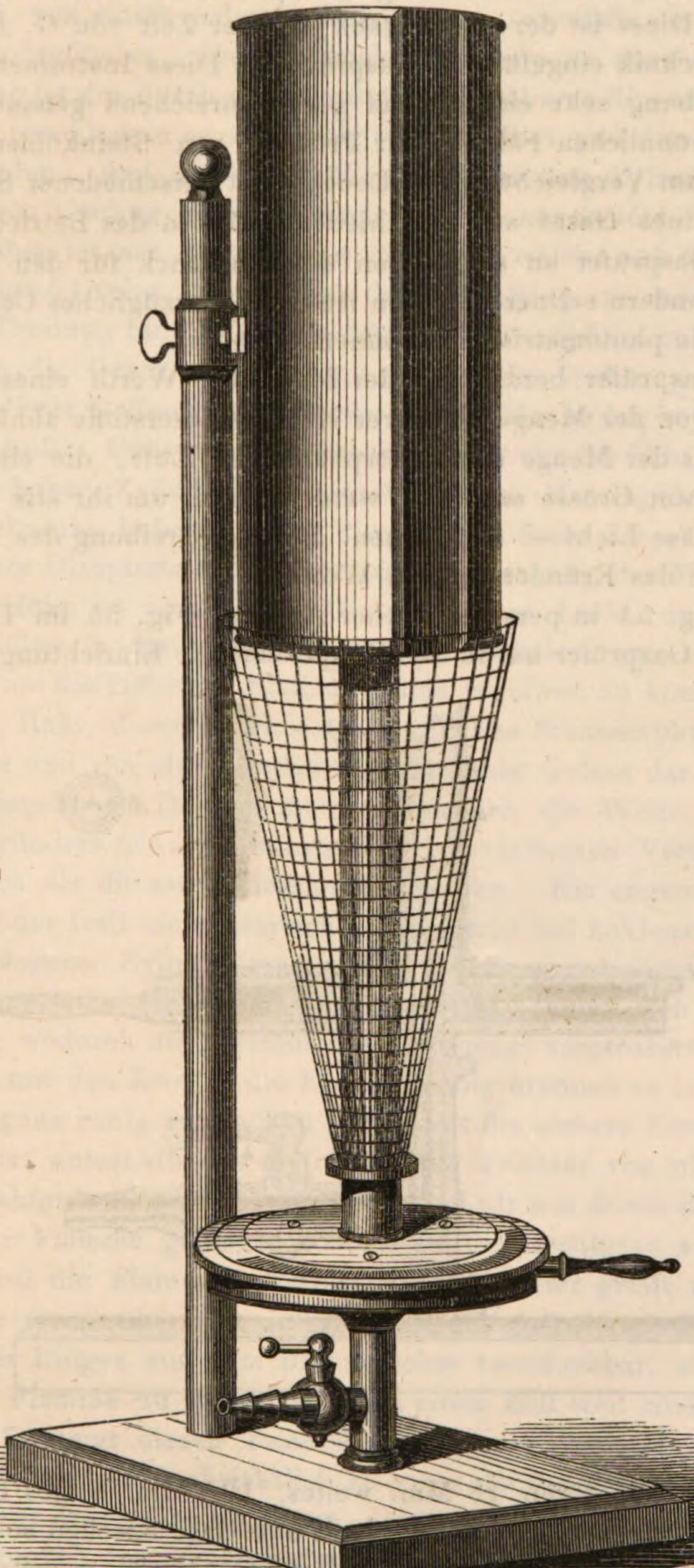


Fig. 54.

Leuchtmaterial wenigstens, welches am häufigsten der Untersuchung unterstellt wird, für das Leuchtgas, ein weiteres Untersuchungsmittel zu haben. Diess ist der erst in ganz jüngster Zeit von *O. L. Erdmann* in die Gastechnik eingeführte »Gasprüfer«. Diess Instrument ist in seiner Handhabung sehr einfach und giebt hinreichend genaue Resultate. In den gewöhnlichen Fällen, für Prüfung von Steinkohlengas, d. h. wo es sich um Vergleichung der Leuchtkraft verschiedener Steinkohlengase oder eines Gases aus verschiedenen Zeiten des Betriebes handelt, liefert der Gasprüfer an sich schon den Ausdruck für den Werth derselben; in andern seltneren Fällen ist er ein vorzügliches Controlirungsmittel für die photometrisch gewonnenen Daten.

Der Gasprüfer beruht auf der Idee, den Werth eines Gases (der wesentlich von der Menge schwerer Kohlenwasserstoffe abhängt) zu bestimmen aus der Menge der atmosphärischen Luft, die einer Flamme von bestimmter Grösse zugeführt werden kann, um ihr alle Leuchtkraft — alles weisse Licht — zu nehmen. Die Beschreibung des Instruments geben wir in des Erfinders eignen Worten.

Der Fig. 54 in perspectivischer Ansicht, Fig. 55 im Durchschnitt dargestellte Gasprüfer hat in der Hauptsache die Einrichtung einer *Bunsen*'schen Lampe, deren 18 Mm. weites, 195 Mm. langes Rohr *a* unterhalb der Stelle, wo die Luft sich mit dem Gase mischen soll, zu einem 96 Mm. weiten, 11 Mm. hohen Hohlzylinder *bb* sich erweitert. Um die Luft eintreten zu lassen, ist in der Wand dieses Hohlzylinders ein nahe

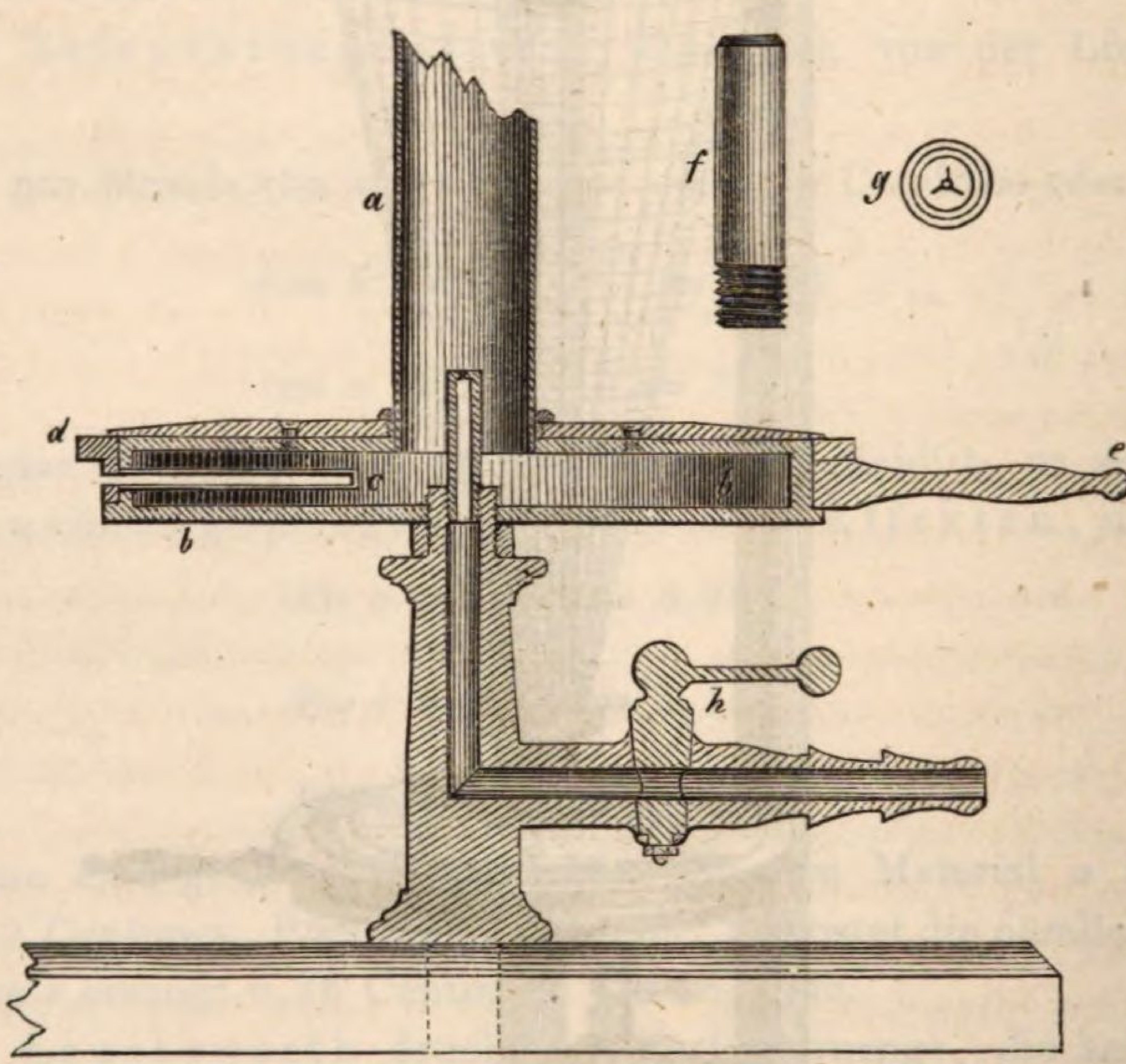


Fig. 55.

um den halben Umfang laufender 1 Mm. weiter Schlitz *c* angebracht. Ueber den weiten Zylinder ist ein Ring *d* aufgeschliffen, welcher, wie der Zylinder, von einem nahe $^3/_4$ Mm. weiten, ebenfalls um den halben Kreisumfang laufenden, überall gleich weiten Spalte durchbrochen ist. So kann mittelst des durch den Handgriff *e* drehbaren Ringes der Schlitz im Zylinder geschlossen oder beliebig weit geöffnet und der Luft Zutritt gegeben werden. Auf der obern Fläche des weiten Zylinders ist eine um den halben Umfang laufende Kreistheilung angebracht. Der drehbare Ring aber ist mit einer Marke versehen, welche auf 0 eingestellt wird, wie Fig. 54 zeigt. Dreht man dann den Ring, so dass die Marke sich an der Theilung hin bewegt, so öffnet sich der Schlitz und man kann an der Scala die Grade ablesen, um welche die Oeffnung erfolgt ist. Der Grösse dieser Oeffnung aber entspricht die Menge der in die Flamme strömenden Luft. Ueber dem Brennerrohr ist ein 80 Mm. weiter und 20 Centim. hoher Zylinder von geschwärztem Messingblech mittelst einer Stellschraube befestigt. In die vordere Seite desselben ist eine 30 Mm. breite Glasplatte eingesetzt zur Beobachtung der Flamme. In 10 Centim. Höhe ist vorn in der Glasplatte eine Linie, und derselben genau gegenüber in der innern Wand des Zylinders eine zweite Linie eingerissen, um die Höhe der Flamme genau reguliren zu können. *f* und *g* stellen das Rohr, durch welches das Gas in das Brennerrohr einströmt, von der Seite und von oben gesehn in natürlicher Grösse dar.

Die angegebenen Dimensionen, namentlich die Weite des Brenners, des Zylinders u. s. w., haben sich bei vielfachen Versuchen und Abänderungen als die zweckmässigsten ergeben. Ein engeres Brennerrohr gewährt der Luft nicht hinreichenden Zutritt bei kohlenstoffhaltigen Gasen, ein engerer Zylinder erzeugt zu viel Zug und dieser vermehrt sich bei fortgesetztem Gebrauche des Apparates, indem sich der Zylinder erwärmt, wodurch die zuströmende Luftmenge vergrössert wird. Der Zylinder hat nur den Zweck, die Flamme ruhig brennen zu lassen. Um die Flamme ganz ruhig zu machen und damit die sichere Einstellung zu erleichtern, ist unterhalb des Zylinders ein Trichter von nicht zu eng gewebter Drahtgaze so angebracht, dass die Luft nur durch die Maschen derselben zur Flamme gelangen kann. Ist die Drahtgaze zu dicht gewebt, so wird die Flamme zitternd. Der Trichter greift mit seinem obern Rande etwas über den untern Rand des Zylinders. Er ist unten mittelst eines Ringes auf dem Brennerrohre verschiebbar, so dass man ihn, um zur Flamme zu gelangen, etwa einen Zoll weit niederschieben kann. Fig. 54 zeigt diesen Trichter und seine Befestigung. Die Maschen des Gewebes sind absichtlich zu gross dargestellt, um die Zeichnung deutlicher erscheinen zu lassen.

Der Gebrauch des Apparates geschieht nun in folgender Weise:

Nachdem man die Marke des Ringes auf 0 der Scala gestellt hat,

wird der Apparat an einem möglichst dunkeln Orte durch einen Gummischlauch mit der Gasröhre verbunden, worauf man das zu prüfende Gas in den Apparat einströmen lässt, anzündet und die Flamme mittelst des Hahnes so regulirt, dass ihre Spitze genau die in 10 Centim. Höhe angebrachte Linie trifft. Hierbei stellt man, um Fehler der Parallaxe zu vermeiden, das Auge so, dass die Linie im Glase genau die gegenüber auf der Innenseite des Zylinders angebrachte Linie deckt. Bei ruhiger Luft und Abhalten des Athems von der Flamme, welches durch den Trichter sehr erleichtert wird, ist das Einstellen ohne Schwierigkeit zu bewirken. Nachdem die Einstellung erfolgt ist, dehnt man den Ring mittelst des Handgriffes sehr langsam von Rechts nach Vorn und Links. Indem man hierdurch den Spalt öffnet, drängt die einströmende Luft in den ersten Augenblicken die Flamme hoch empor. Da hierdurch das Auge geblendet und für die späteren Beobachtungen unempfindlicher wird, so ist es am besten, während Dem das Auge auf die Seite zu richten. Bald sieht man, wie bei weiter fortgesetzter langsamen Drehung, wobei man immer kleine Pausen macht, die Flamme ihre Leuchtkraft verliert. Nur über dem innern blauen Kegel zeigt sich noch eine leuchtende Spitze. Auf diese richtet man jetzt seine Aufmerksamkeit. Bei einer gewissen Oeffnung des Spaltes verschwindet die letzte Spur derselben. Der helle Contour der innern Flamme, welcher nach oben in die leuchtende Spitze überging, rundet sich jetzt ab und die Flamme erscheint scharf begrenzt. Dreht man von diesem Punkte aus wieder rückwärts, so zeigt sich bald wieder am obern Theile des blauen Kegels ein weisslicher Schein, oder ein leuchtendes Spitzchen. Der durch einige Versuche leicht zu findende Punkt, von welchem aus die geringste Drehung rückwärts einen weissen Schein über dem blauen Kegel hervorbringt, muss festgehalten werden. Nachdem man ihn erreicht hat, zündet man an der Flamme ein dünnes Wachsstöckchen an und liest die Zahl der Grade ab, um welche man den Spalt hat öffnen müssen, um die Leuchtkraft der Flamme zu zerstören. Der Gebrauch des Apparates ist bei einiger Aufmerksamkeit leicht einzuüben und die Messungen geben bei mehrmaliger Wiederholung immer sehr nahe übereinstimmende Resultate. Eingeübt freilich muss das Verfahren werden, und es ist nöthig, das Auge an die Beobachtung der kleinen Lichtverschiedenheiten zu gewöhnen, um welche es sich handelt. Im Beobachten geübte Personen erhalten schon nach wenigen Versuchen übereinstimmende Zahlen. Ich will noch einige Details, welche bei der Gasprüfung zu berücksichtigen sind, angeben.

Zunächst muss man den Ring sehr langsam drehen und, nachdem das erste Aufflammen vorüber ist, nach jedem Fortrücken um ungefähr 1^0 einige Augenblicke innehalten, damit das Gasgemisch, welches sich durch das Eintreten der Luft im Rohre gebildet hat, Zeit erhält, zur

Flamme zu gelangen. Eine Flamme, welche sofort nach vergrösserter Oeffnung des Spaltes noch eine weissliche Spitze zeigt, kann dieselbe natürlich erst verlieren, nachdem das Gas, welches sich noch im Brennerrohre befindet, nach oben ausgeströmt und verbrannt ist.

Ist man durch langsames Vorrücken zu dem Punkte oder über denselben hinaus gekommen, wo die leuchtende Spitze verschwunden ist und der Contour der innern Flamme scharf begrenzt erscheint, so versucht man sehr langsam zurückzugehen, um genau den Punkt zu ermitteln, bei welchem soeben die erste Spur eines hellen Scheines über dem innern Flammenkegel erscheint. Man sucht diesem Punkte so nahe als möglich zu kommen, ohne ihn jedoch zu erreichen. Ich pflege, nachdem die erste Ablesung erfolgt ist, die ich als eine vorläufige betrachte, den Ring zurückzudrehen, bis die Marke auf 0 steht, und dann zunächst die Höhe der Flamme zu kontroliren. Diess fordert längere Zeit, denn bei der Enge der Oeffnung, aus welcher das Gas in den Brenner einströmt, vergehen mehrere Minuten, bis die Flamme ihre ursprüngliche Höhe wieder erlangen kann. Ist die Einstellung der Höhe richtig befunden oder berichtigt worden, so dreht man den Ring rasch so weit, dass die Marke auf die bei der ersten Beobachtung gefundene Zahl zu stehen kommt.

Jetzt lässt man einige Zeit vergehen und sieht, ob die Flamme keine leuchtende Spitze mehr zeigt. Ist diess nicht der Fall, so geht man sehr langsam zurück, um sich zu überzeugen, dass die erste Ablesung kein zu hohes Resultat gegeben hat. Die Resultate der zweiten Beobachtung und ihre Wiederholungen pflegen genauer zu sein als die der ersten. Jedenfalls wiederholt man die Beobachtungen, bis sie mindestens auf einen Grad genau übereinstimmen. Hierbei ist man vor Selbsttäuschungen dadurch geschützt, dass man die Scala während der Einstellung nicht sehen kann, und die Zahl, auf welche man eingestellt hat, immer erst nach dem Anzünden des Wachsstockes oder Zündhölzchens abgelesen wird. Sehr wesentlich ist, dass die Luft des Raumes, in welchem man die Gasprüfung vornimmt, staubfrei sei. Staubtheilchen, welche in die nichtleuchtende Flamme gelangen, erzeugen darin leuchtende Fünkchen und Flämmchen, welche die Wahrnehmung des Punktes, bei dem die leuchtende Spitze über dem blauen Flammenkegel verschwindet, erschweren und die Messung ungenau machen. Schwebt Russ in der Luft, indem z. B. eine Gasflamme mit Rauch gebrannt hat, so erscheint der blaue Kegel mit einer rothgelben Hülle umgeben, welche die genaue Einstellung unmöglich macht.

Die Grade der Scala des Gasprüfers drücken keine absoluten Werthe aus, ihre Grösse ist willkührlich bestimmt und sie geben nur Verhältnisszahlen. Ein Gas ist um so mehr fähig, Licht zu entwickeln, je weiter der Spalt geöffnet werden muss, um das Leuchtvermögen der

Flamme zu vernichten. Viele Versuche haben ergeben, dass die zur Zerstörung des Leuchtvermögens eines Leuchtgases erforderliche Luftmenge diesem Leuchtvermögen sehr nahe proportional ist.

Hier zur nähern Verdeutlichung einige Resultate von Messungen: Die Spaltöffnung des Apparates sei 35 — 38^0; man drückt diese Beschaffenheit aus, indem man das Gas als 35—38grädig oder als Gas von 35^0 oder 38^0 bezeichnet. Mit Leuchtgas, dessen Grädigkeit jeden Tag bestimmt und nach seinem Gehalte in Rechnung gebracht wurde, mischte man reines ölbildendes Gas. Es ergab sich aus zahlreichen Versuchen, dass die Beimischung von je 5 % ölbildendem Gas zum Leuchtgase dessen Grädigkeit um 5,5^0 erhöht. Die Uebereinstimmung der gefundenen Zahlen und der nach diesem Wirkungswerthe berechneten ersieht man aus folgender Zusammenstellung:

							Gef. Mittel.	Berechn.
95	Leuchtgas	von 35^0	mit	5	ölbild.	Gas	38,5^0	38,7^0
90	,,	,, 35^0	,,	10	,,	,,	42,7^0	42,5^0
87,5	,,	,, 36^0	,,	12,5	,,	,,	45,2^0	45,3^0
85	,,	,, 35^0	,,	15	,,	,,	46,5^0	46,2^0
80	,,	,, 35^0	,,	20	,,	,,	50,3^0	50,0^0

Die Methode ist nach des Verfassers eigner Angabe in einzelnen abnormen Fällen nicht genau. Reines Sumpfgas z. B. ergab sich am Gasprüfer als 26grädig. Ein Gemisch von etwas über 20 % Elaylgas und etwa 80 % Wasserstoffgas zeigte den gleichen Grad am Gasprüfer. Das Sumpfgas ist aber zusammengesetzt wie ein Gemisch von 50 Volumprozenten Elaylgas und 50 Volumprozenten Wasserstoffgas. Es ergiebt sich hieraus, dass Gasgemische von hohem Gehalte an Sumpfgas zu hochgrädig, Gasgemische von geringem Sumpfgasgehalt, z. B. das *White*'sche Wassergas und das Holzgas, geringgrädiger erscheinen, als sie in Wirklichkeit — wenn die Grade proportional den Elaylgasgehalten wären — sollten. Der Fehler, der hieraus entsteht, ist aber gering, da wenigstens die Steinkohlengase sich sämmtlich nicht weit von etwa 40 % Sumpfgasgehalt entfernen. Ein Gehalt von 50 % Sumpfgas anstatt des durchschnittlichen von 40 % würde aber eine Differenz von etwa 2^0 am Gasprüfer hervorbringen.

§ 136. Das spezifische Gewicht des Leuchtgases ist vielfach als Maassstab seiner Güte angesehen worden, und es sind namentlich in neurer Zeit die spezifischen Gewichtsbestimmungen des Gases zu diesem Zweck wieder in Aufnahme gekommen.

Bei der Schwierigkeit genauer Analysen und der Unzuverlässigkeit der photometrischen Bestimmungen darf diese Methode nicht übersehen werden.

Sie ist, vorausgesetzt das spez. Gew. eines Gases lasse sich schnell und genau genug ermitteln, immerhin nicht frei von Fehlern, die dem Prinzip zugeschrieben werden müssen.

Es sind im Leuchtgas vorhanden Wasserstoff spez. Gew. = 0,0692

Sumpf- oder Grubengas .	,,	,,	0,5528
Oelbildendes oder Elaylgas	,,	,,	0,9675
Kohlenoxyd	,,	,,	0,9675
Stickstoff	,,	,,	0,9713

Ferner einige dampfförmige Körper und minder wichtige Gase. Die Bestimmung des spez. Gewichtes als Aufschluss über die Güte des Gases kann nur den Sinn haben, dass das höhere spez. Gew. auf grössern Gehalt an schweren Kohlenwasserstoffen schliessen lasse. Gasgemenge, die viel Kohlenoxyd enthalten, werden aber als ebensogut erscheinen, als die elaylgasreichen, und wenn in einem Gasgemenge mehr Sumpfgas und weniger Wasserstoffgas enthalten ist, als in einem andern, so wird es zwar schwerer erscheinen (unter übrigens gleichen Umständen), keineswegs aber besser sein, da dem Sumpfgas ebenfalls nur geringe Leuchtkraft zukommt.

Apparate zur raschen Bestimmung des spez. Gewichtes des Leuchtgases sind mehrere vorgeschlagen, unter welchen wir zwei hervorheben, die uns als die dem Zweck bestentsprechenden erscheinen.

1) Apparat von *Schilling*. Derselbe gründet sich auf den physikalischen Lehrsatz: dass beim Ausströmen zweier Gase aus engen Oeffnungen in dünner Platte sich deren Ausflussgeschwindigkeiten umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren Dichtigkeiten verhalten. Wenn also die Dichtigkeit eines Gases umgekehrt proportional ist dem Quadrat der Ausflussgeschwindigkeit, so ist sie direkt proportional dem Quadrat der Zeit, die zu seinem Ausströmen gebraucht wird. Es sei z. B. die Zeit die zum Ausströmen eines gewissen Volums atmosphärischer Luft nöthig ist = 260 Sekunden, die zum Ausströmen eines Leuchtgases = 200 Sekunden, so ist, wenn 1 das spez. Gew. der Luft, x das gesuchte des Leuchtgases ist, $260^2 : 200^2 = 1 : x = 67600 : 40000 = 1 : x = 0,591$.

Es ist aber noch für den Fall, dass das Leuchtgas eine andere Temperatur als die Luft hatte, eine Correktur anzubringen.

T sei das Volum der Gase bei gleicher Temperatur gedacht. Das Leuchtgas wird aber bei einem veränderten Temperaturstand von $\pm t^0$ C. das Volum $1 \pm t^0 \times 0,00367$ einnehmen.

Die Correktur ist in folgender Weise einzuführen:

$$67600 \times (1 \pm t^0 \times 0,00367) : 40000 = 1 : x.$$

Es sei $t^0 = + 5^0$ C., so ist im obigen Beispiel

$$67600 \times (1 + 5 \times 0,00367) : 40000 = 1 : x,$$

das ist $68840 : 40000 = 1 : 0,581$.

Der Apparat*) ist folgendermassen beschrieben:

Fig. 56 *A* ist eine zylinderförmige Glasröhre von 1½ Zoll innerem Durchmesser und etwa 18 Zoll Länge. Das obere Ende derselben ist in einen Messingdeckel eingekittet, durch welchen das Einströmungsrohr *a* einmündet und der in seiner Mitte das Ausströmungsrohr *b* trägt, während zugleich ein Thermometer durch ihn hindurchgeht und mit seiner Kugel in den Zylinder hineinreicht. Das Einströmungsrohr ist ein Messingrohr von ⅛ Zoll lichter Weite, oberhalb des Deckels umgebogen und mit einem Hahn versehen. Es wird durch einen übergeschobenen Gummischlauch mit der festen Gasleitung in Verbindung gebracht. Das Ausströmungsrohr *b* ist ½ Zoll weit und oben mittelst einer Platte von Platinblech geschlossen. Im Centrum dieser Platte befindet sich eine mittelst einer feinen Nadel hergestellte und nachher ausgehämmerte Oeffnung, welche dem Gase als Ausströmungsöffnung dient. Das Rohr hat einen Hahn, durch welchen einmal der Zylinder abgeschlossen, zweitens die Verbindung zwischen dem Zylinder und der Ausströmungsöffnung, drittens die Verbindung zwischen dem Zylinder und der atmosphärischen Luft hergestellt werden kann. *B, B* ist ein zylindrisches Gefäss von 5 Zoll innerer Weite, welches so weit voll Wasser gefüllt wird, dass dieses bis nahe an den obern Rand tritt, sobald der Zylinder mit Luft oder Gas gefüllt in denselben hineingebracht wird.

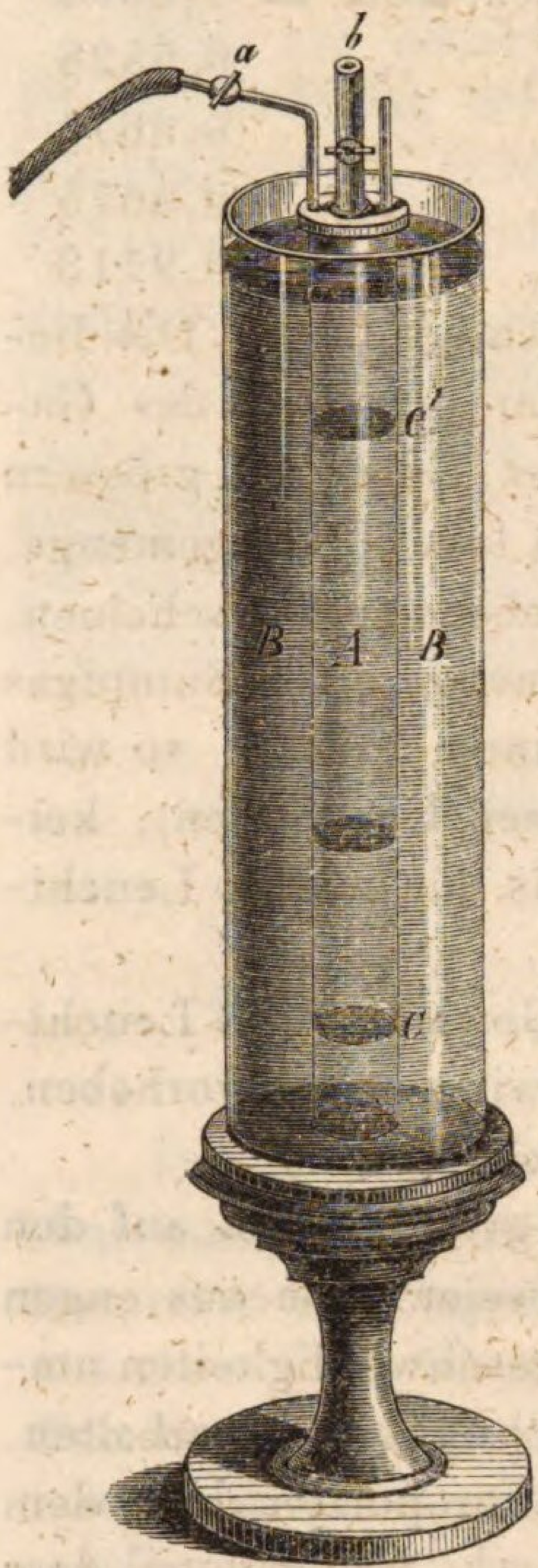


Fig. 56.

Dieser Wasserstand ist durch eine Marke am Glase bezeichnet. Der innere Zylinder hat 2 Marken c, c_1, deren Entfernung von einander 1 Fuss beträgt und von denen c um 2½ Zoll vom untern Rande des Zylinders entfernt ist.

Die Manipulation mit dem Apparate ist folgende: Man taucht zunächst den mit atmosphärischer Luft gefüllten Zylinder *A* in das mit Wasser richtig gefüllte Gefäss *B* ein und stellt es auf den Boden desselben vertikal auf. Wenn man den innern Zylinder von recht massivem Glase herstellt, so erreicht man den Vortheil, dass er vermöge seiner

*) Er ist zu beziehen bei N. H. Schilling in München zum Preise von 15 Thlr. preuss.

eignen Schwere steht, während man ihn sonst niederhalten muss. Das Wasser wird bis zu einer gewissen Höhe in den Zylinder eintreten, aber noch unterhalb der Marke c bleiben. Nun öffnet man den Hahn im Ausflussrohr, so dass die Luft aus der Oeffnung in der Platinplatte entweicht. Das Wasser tritt langsam in dem Messzylinder in die Höhe. Sobald es die Marke c passirt, fängt man nach einer Sekundenuhr zu beobachten an. Der Markstrich c sowohl wie c_1 soll horizontal um die ganze Glaswandung herumgehen, um schärfer beobachten zu können, was um so nothwendiger ist, als man durch eine Wasserschicht hindurch sehen muss. Die Luft braucht etwa 5 Minuten, bis sie zur Marke c_1 aufsteigt, der Zeitpunkt, wo sie die Marke passirt, wird wieder notirt; zugleich wird der Stand des Thermometers abgelesen, der Ausflusshahn geschlossen und die erste Beobachtung ist fertig. Weiter wird zunächst die Verbindung des Einflussrohrs mit der Gasleitung durch ein Kautschukrohr hergestellt, der Einlasshahn geöffnet und Gas eingelassen, indem man den Zylinder mit der Hand langsam aus dem Wasser heraushebt. Ist er beinahe gefüllt, so giebt man dem Auslasshahn die Seitenstellung, welche die Verbindung des Zylinders mit der atmosphärischen Luft herstellt, und treibt den ganzen Inhalt durch diese Oeffnung hinaus, indem man den Zylinder wieder in das Wasser eintaucht. Dieses Füllen und Leeren wiederholt man mehreremal, um alle atmosphärische Luft, die vom ersten Versuch oberhalb des Wasserspiegels übrig geblieben war, zu entfernen. Dann füllt man noch einmal, schliesst den Auslasshahn und stellt den Zylinder wieder auf den Boden des Gefässes. Nach Oeffnen des Auslasshahnes strömt das Gas aus der Oeffnung in der Platinplatte aus, ebenso wie vorher die atmosphärische Luft. Man beobachtet wieder die Zeitpunkte, wo das Wasser die beiden Marken c und c_1 passirt, notirt den Thermometerstand und hat damit die zur spez. Gewichtsbestimmung nöthigen Daten gesammelt.

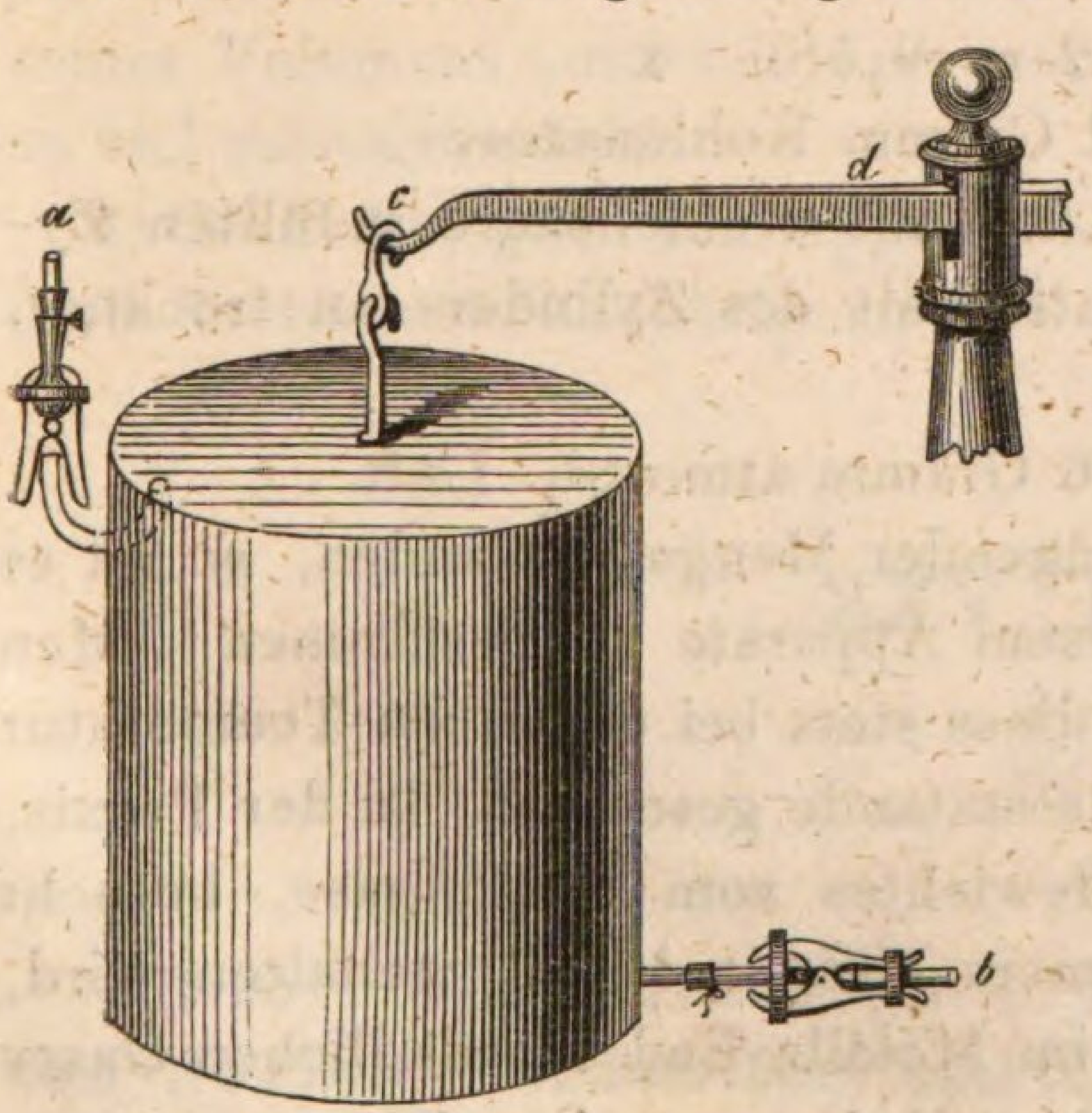


Fig. 57.

2) Der Apparat von *Lipowitz* (Fig. 57) besteht nach der von ihm gegebnen Zeichnung und Beschreibung aus einem Zylinder von Weissblech schwächster Sorte, hat einen Durchmesser von 10 Centimeter und eine Höhe von 12 Centimeter. Bei a befindet sich ein kurzes, heberförmig nach innen gebogenes, an beiden Enden offenes Blechröhrchen von 0,5 Centim. Durchmesser und bei b ein eben solches, welches gerade und 2 Centim. lang ist. Beide Röhrchen sind mit kurzen, etwa

2 Centim. langen Kautschukschläuchen versehen, welche einen Schluss durch Quetschhähne haben. Jeder Quetschhahn besitzt ausserdem einen zweiten aufgezogenen Gummiring, um durch Heraufziehen desselben auf die beiden Druckklappen die Hähne beliebig offen zu halten. Bei *c* ist ein zu einem Häkchen umgebogener Draht angelöthet, mit dem der ganze Zylinder an das Ende *d* einer Waage aufgehängt werden kann, wie die Zeichnung andeutet. Wenn man den Inhalt des Zylinders an atmosphärischer Luft bei einer bestimmten Temperatur nach Maass oder Gewicht kennt, so ist einleuchtend, dass derselbe zur Bestimmung des Gewichtes anderer Gasarten, welche das Metall nicht angreifen, leicht benutzt werden kann.

Um den Zylinder ganz trocken zu haben, wird nach Oeffnung der beiden Hähne durch denselben ein Strom gut getrockneter Luft bei einer Stubentemperatur von etwa 15^0 C. mittelst eines Aspirators durchgezogen. Dieser Prozess wird so lange fortgesetzt, bis der Zylinder, mit seiner ganzen Armatur an einer empfindlichen Waage aufgehängt, bei wiederholter Wägung constantes Gewicht beibehält. Dieses Gewicht wird notirt und nun aus Marmor entwickelte, durch Schwefelsäure vom Wassergehalt befreite Kohlensäure so lange durchgeleitet, bis keine weitere Gewichtszunahme beim fortgesetzten Durchleiten der Kohlensäure wahrgenommen werden kann.

Aus dem Mehrgewicht des Zylinders ist es nun leicht, den Inhalt desselben an Kohlensäure und an Luft zu bestimmen. Der Unterschied der spez. Gewichte der Kohlensäure und Luft ist:

$$1{,}5202 - 1{,}0000 = 0{,}5202.$$

Wog der Zylinder bei gleicher Temperatur mit trockner Kohlensäure gefüllt 0,586 Gramm mehr als vorher mit trockner atmosphärischer Luft, so lässt sich der wirkliche Inhalt der trocknen Kohlensäure leicht aus der einfachen Proportion finden:

$$0{,}5202 : 1{,}5202 = 0{,}586 : x$$

$$x = 1{,}712 \text{ Gramm Kohlensäure.}$$

Ziehe man hievon das Mehrgewicht des mit Kohlensäure gefüllten Zylinders ab, so verbleibt der Gewichtsinhalt des Zylinders an trockner, atmosphärischer Luft, also:

$$1{,}712 - 0{,}586 = 1{,}126 \text{ Gramm atmosph. Luft.}$$

Ist somit irgend eine Gasart in genügender Menge vorhanden, so ist es leicht, deren spez. Gewicht mit diesem Apparate zu bestimmen. Man hat nur Rücksicht zu nehmen, dass diess stets bei derselben Temperatur und wo möglich bei gleichem Barometerstande geschieht. In der Praxis, z. B. zur Bestimmung des spez. Gewichtes vom Leuchtgase, braucht man, wenn die Temperatur des Zimmers stets $+ 15^0$ C. gehalten wird, eine Temperaturverschiedenheit des im Metallzylinder befindlichen Gases nicht zu fürchten und es scheint die Anbringung eines Thermometers,

welches das Gewicht unnütz vermehren würde, für praktische Zwecke überflüssig zu sein. Hat man ein für allemal den Inhalt des Zylinders an trockner Luft auf demselben durch Eingraviren vermerkt, und hütet sich die Form des Zylinders durch äussere Beschädigung zu verändern, so wird man jederzeit das spez. Gewicht der Gase bestimmen können. Wie diess zu bewirken, wird ein Beispiel am besten lehren.

Der Zylinder wird an einer gut ziehenden Waage tarirt; dann lässt man das Gas einströmen. Ist das Gas leichter als atmosph. Luft, so leitet man es durch *b* ein, ist es hingegen schwerer, so lässt man es durch *a* eintreten. Nach einiger Zeit der Durchleitung schliesst man die Quetschhähne und wiegt den Zylinder, leitet wieder durch und wiegt aufs Neue. Hat bei wiederholter Wägung keine Zu- oder Abnahme des Gewichtes stattgefunden, so kann man sich überzeugt halten, dass der Zylinder ganz von der durchgeleiteten Gasart gefüllt sei. War durch den Zylinder Leuchtgas gegangen und zeigte er bei wiederholtem Wägen ein bleibendes geringeres Gewicht von 0,567 Gramm, so ist:

$$1{,}126 - 0{,}567 = 0{,}569 \text{ Gramm}$$

das Gewicht des im Zylinder enthaltenen Leuchtgases und nach der Proportion:

$$1{,}126 : 0{,}569 = 1 : x$$

ist $x = 0{,}4964$ das spez. Gewicht desselben.

Einige Vorsichtsmassregeln und Gebrauchsmethoden sind noch zu empfehlen.

1) Der Zylinder darf während des Gebrauchs nie mit der blossen Hand angefasst werden und ist stets sorgfältig rein zu halten.

2) Das Schliessen der Hähne muss stattfinden, wenn die Einleitung beendet und bevor die Zuleitung aufgehoben ist.

3) Will man das Gas auf andere Temperaturen berechnen, so darf man nur festhalten, dass sich dasselbe für jeden Grad Celsius um 0,00367 seines Volumens ausdehnt und respektive bei abnehmender Wärme um so viel zusammenzieht.

4) Man thut gut, den Apparat beim Nichtgebrauch in einem besondern Kasten vor Beschädigung zu bewahren.

XXV. Kapitel.

Seife.

§ 137. Wir unterscheiden Schmierseifen (Kaliseifen) von harten Seifen (Natronseifen), und in letztern wieder die sogenannten gerührten oder gefüllten Seifen von den Kernseifen. Dem or-

ganischen Bestandtheile nach lassen sich namentlich zwei Gruppen herausheben, Harzseifen und Fett- oder Oelseifen. Unter letztern spielen die Hauptrolle die Talgseifen, Olivenölseifen, Kokosnussölseifen und Palmölseifen, ausserdem kommen verschiedne Mischungen der Fettsubstanzen in der Seifenfabrikation vor.

Hieraus ergiebt sich, dass bei der Werthbestimmung einer Seife in Betracht kommt:

1) der Trockengehalt, 2) das Verhältniss von Fettsäure zum Alkali, 3) die Natur des Alkali und die der Fettsäure, oder der das Fett vertretenden Substanz, 4) die absichtliche oder unabsichtliche Beimengung fremder unorganischer oder organischer Substanzen.

§ 138. In den häufigsten Fällen beschränkt sich der Konsument auf die Kenntniss der Menge des in einer Seife eingeschlossenen Wassers, weil das die gewöhnlichste, fast nicht zu umgehende Beimengung ist, und eine solche, die bekanntlich, ohne das äussere Ansehen, Festigkeit des Produktes u. s. w. entsprechend zu ändern, in sehr starkem Verhältniss darin enthalten sein kann. Es fand z. B. *Gottlieb* in einer kastilischen Seife 14,5, dagegen in einer Londoner Kokosnussölseife 73,5 % Wasser; beide waren ganz feste Seifen.

Die Mittel, den Trockengehalt zu bestimmen, sind: 1) Trocknen einer abgewogenen Menge geschabter Seife im Wasserbad und 2) Aussalzen, d. h. Eintragen der Seife in gesättigte Kochsalzlösung, wodurch sie sich beim Kochen zu einer festen wasserarmen Masse zusammenballt, die nach völligem Austrocknen abgewogen werden kann, und den anfänglichen Wassergehalt der Seife durch den Gewichtsverlust zu erkennen giebt. In Betreff des Austrocknens der Seife ist zu bemerken, dass sie die letzten Wasserantheile nur schwer abgiebt und sogar schnell wieder Feuchtigkeit anzieht, so dass das Verfahren immer einige Unsicherheit an sich haben und schwierig sein würde.

Einige Chemiker ziehen daher vor, den Feuchtigkeitsgehalt indirekt, d. h. durch den Verlust nach Bestimmung und Summirung der andern Bestandtheile zu bestimmen.

§ 139. **Die chemische Untersuchung der Seifen** kann mehr in der Art einer genauen chemischen Analyse stattfinden, oder sie kann sich auf einzelne Bestandtheile, d. h. deren Mengebestimmung beschränken, wozu ein kurzes für den Techniker passendes Verfahren erwünscht sein muss. Wir stellen mehrere Methoden nebeneinander, dem Bedürfnisse es überlassend, welche man vorzuziehen hat.

Der Fettgehalt der Seife wird gefunden durch Zerlegen derselben mit einer Säure. 6—10 Gramm Seife, theils aus dem Innern der Stücke, wo mehr Feuchtigkeit vorhanden, theils vom mehr ausgetrockneten Rande genommen, um dem mittleren Feuchtigkeitsgehalt

näher zu kommen, wird in einer Porzellanschale mit ihrem 20—30fachen Gewicht 12fach verdünnter Schwefelsäure übergossen und so lange auf einer Lampe erwärmt, bis das Fett klar obenaufschwimmt. Das Fett von Oelseifen scheidet sich rascher aus als dasjenige von Talgseifen, es ist erstres zudem sehr schwierig ohne Verlust von der darunter befindlichen Flüssigkeit zu trennen, da es nicht vollkommen erstarrt. Man hilft sich durch Zusatz von etwa 6—10 Gramm gut getrockneten, genau abgewognen weissen Wachses. Erwärmen und Zusammenschmelzenlassen desselben mit dem Fett. Die Fettmasse stellt jetzt eine zusammenhängende nach dem Erkalten harte Scheibe dar, die mittelst eines Spatels sich von der Flüssigkeit und der Wand der Schale leicht abheben lässt.

Den Fettkuchen legt man auf ein Filter und wascht ihn mit destillirtem Wasser so lange ab, als diess noch Schwefelsäure aufnimmt, d. h. die Reaktion auf Chlorbaryum zeigt.

Das Trocknen des Fettkuchens geschieht unter einer Glocke neben einem Gefäss mit Schwefelsäure (am besten, jedoch nicht nothwendigerweise über der Luftpumpe), bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet.

Vom Gesammtgewicht desselben wird zunächst das des Wachses abgezogen. Der Rest stellt das Hydrat der Fettsäure oder Fettsäuren, falls man nicht mit Harzseifen zu thun hatte, dar. Die Talgsäure-, Palmitinsäure- und Oelsäurehydrate haben einen nahezu gleichen Wassergehalt, der zu vorliegendem Zweck genau genug zu 3,25 % angenommen werden kann. Von dem gefundnen Fettgewicht werden daher 3,25 % in Abzug gebracht und der Rest als Fettsäure in die Zusammenstellung der Analyse aufgenommen. (Bei vielen Seifenanalysen geschieht nicht der Abzug des Wassers, sondern es ist das Fett als Hydrat in die Analyse gestellt; ein Umstand, auf den man bei Beurtheilung der Resultate zu achten hat.)

Der Zusatz von Wachs nimmt die Möglichkeit hinweg, die physikalischen Eigenschaften des abgeschiednen Fettes näher zu prüfen. Es kann aber die Schmelzpunktsbestimmung des Fettes einigen Anhaltepunkt über die Beschaffenheit und Abkunft des Fettes bieten. Von Interesse ist namentlich diese Bestimmung, wenn es sich z. B. um die Frage handelt, ob zwei vorliegende Seifenproben gleich oder verschieden seien.

Das Bestimmen des Schmelzpunktes fester Fette geschieht durch Zerlegung einer kleineren Menge Seife mit Säure in einem grössern Reagenzzylinder, Abscheiden des Fettes und Füllen einiger feinausgezognen Haarröhrchen mit der noch warmen Flüssigkeit durch Ansaugen. Erkaltenlassen der Masse und Befestigen mehrerer dieser gefüllten Röhrchen an die Kugel eines Thermometers, das mit den Fettbehälterchen in ein Glas Wasser eingesenkt wird, Erwärmen des Was-

sers über einer Lampe und unter stetem Umrühren und Beobachten des Temperaturgrades, bei welchem das Fett durchsichtig wird, und desjenigen, bei welchem es wieder feste Theilchen ausscheidet, giebt den gewünschten Aufschluss mit möglichster Schärfe.

Ein weniger genaues, aber für die gewöhnlichen Fälle ausreichendes Mittel zur Fettgehaltsbestimmung der Seifen ist von *Buchner* vorgeschlagen worden. Er misst die Schichte des abgeschiednen Fettes anstatt zu wägen.

Zu diesem Ende bedient er sich eines Kölbchens mit langem, nicht zu weitem und in $1/5$ Kubikcentimeter durch eine von unten nach oben gehende Skale eingetheiltem Halse. In dasselbe bringt er etwa 10 Grm. Seife, dazu verdünnte Salzsäure und erwärmt. Ist die Zerlegung vollständig erfolgt, so wird mit lauem Wasser aufgefüllt, bis die Gränze zwischen der wässrigen und fetten Schichte auf den Nullpunkt der Skale oder etwas über denselben fällt. Nachdem man bis zur Zimmertemperatur hat erkalten lassen, liest man die Höhe der Fettschicht ab. Es kann zur Vergleichung des Fettgehalts verschiedner Seifen das schon von Wichtigkeit sein, dass man die ausgeschiednen Fettmassen ihrem Volumen nach kenne. Annähernd lässt sich auch das Gewicht des Fettes dadurch ermitteln, dass man die Anzahl Kubikcentimeter, welche die Fettschichte misst, mit dem spez. Gewicht des Fettes multiplizirt. Das letztre ist zu etwa 0,92—0,95 anzunehmen, je nach der Natur des Fettes. 0,93 als Mittelzahl zu nehmen wird ziemlich entsprechen, da häufig Fettmischungen in den Seifen vorkommen.

Ein ähnliches, ebenfalls nur annähernde Schätzung gewährendes Verfahren ist von *Cailletet* angegeben worden, der 10 Grm. Seife mit 10 C.C. titrirter Schwefelsäure und 20 C.C. Terpentinöl in einer 50 C.C. fassenden und in 0,5 C.C. eingetheilten Glasröhre schüttelt und die Volumvermehrung des Terpentinöls misst. Es soll bei dieser Methode sich der Vortheil ergeben, dass Harz sich nicht oder nur sehr wenig in Terpentinöl löse und als eine untre Schichte unter demselben sich abscheide.

Ob unverseiftes Fett vorhanden sei, ist nicht leicht mit aller Bestimmtheit zu entscheiden, und noch weniger leicht lässt sich dasselbe seiner Menge nach genau bestimmen. Angezeigt wird neutrales Fett durch den Griff der Seife, indem sie sich fettig anfühlt, ausserdem durch die Schwierigkeit klare Lösungen zu erhalten. Kalt bereitete Seifen enthalten nicht selten unverseiftes Fett. Man empfiehlt Fällen einer Seifelösung mit Chlorcalcium zur Bildung einer Kalkseife, Auswaschen derselben auf einem Filter, Trocknen und Behandeln mit Aether in einem Kölbchen, wodurch das Neutralfett aufgelöst werden soll. Zu bemerken ist, dass hiebei immer auch etwas ölsaurer Kalk in die Lö-

sung geht, so dass man durch Verdunsten des Aethers die Menge des Neutralfettes nicht genau bestimmen kann.

§ 140. Das Alkali der Seife ist Natron, oder Kali, oder eine Mischung beider. Es kann somit ebensowohl die Frage nach der Art, als die nach der Menge des Alkali entstehen.

In einer Seifelösung, aus der man durch Salzsäure die Fettsäure abgeschieden hat, lässt sich durch die in Kap. III angegebnen Mittel erkennen, ob Kali oder Natron oder beide vorhanden seien; über die quantitative Bestimmung derselben, wenn beide vorkommen, giebt Kap. VII. B. Aufschluss.

Handelt es sich nur um die Mengebestimmung eines der beiden Alkalien, so ist diese alkalimetrisch vorzunehmen. In Kap. VII. C. finden sich die nöthigen Anweisungen. Es sei hier indessen noch das bemerkt, dass man einen Ueberschuss von Normalsäure zur Zerlegung der Seife anwenden und nicht direkt den Alkaligehalt durch Zutröpfeln der Normalsäure aus der Bürette bestimmen soll. Geht die Zerlegung nicht leicht genug von statten, so kann mit etwas Weingeist nachgeholfen werden, in dem man die Seife löst, so dass sie viel leichter zerlegbar wird. Erwärmen oder gar Kochen ist zu unterlassen. Nach dem Abscheiden des Fettes und Abwaschen desselben wird die saure Flüssigkeit sammt den Nachspühlwassern in ein Becherglas gebracht und mit Normalalkali zurücktitrirt. Der Versuch und die Berechnung der Resultate wird ganz wie bei andern alkalimetrischen Operationen ausgeführt. Es versteht sich von selbst, dass die Flüssigkeit, welche man bei Abscheidung des Fettes und zu dessen Bestimmung nach dem vorigen § erhält, ebenfalls zur alkalimetrischen Untersuchung dienen kann, wenn man bei ihrer Gewinnung die angegebnen Vorsichtsmassregeln angewandt hat.

Es kann aber auch folgender Weg zur Bestimmung der Alkalien eingeschlagen werden. Man bringt die abgewogne Seife in kleinen Portionen in einen Platintiegel, verbrennt das Organische mit der Vorsicht, dass nichts übersteige und behandelt die Asche, die aus dem Tiegel ausgespühlt worden, nach den Vorschriften der Titriranalyse.

Die Lösung der Seifenasche kann ferner dienen zur qualitativen wie zur quantitativen Analyse auf Verunreinigungen der Alkalien, wie Chlornatrium, schwefelsaures Alkali, oder auf absichtliche Zusätze wie Kieselgallerte u. s. w.; wie erstres zu geschehen hat, ist in Kap. III nachzusehen. Die quantitative Bestimmung von Chlor, Schwefelsäure, Kieselsäure etc. findet sich in den betreffenden Kapiteln angegeben.

Freies Alkali, d. h. Aetzkali, Aetznatron oder kohlensaures Salz, das nicht an die Fettsäuren durch den Verseifungsprozess gebunden wurde, lässt sich auf folgendem Wege nachweisen.

Eine abgewogne Menge der Seife wird mit destillirtem Wasser in Lösung gebracht, die Lösung braucht nicht ganz klar zu sein, doch sollen nicht Seifeklümpchen in ihr bemerkt werden können. In diese wird in kleinern Portionen festes Kochsalz eingetragen, wodurch die Seife gerinnt und sich abscheidet, während das unverbunden gewesne Alkali in der Kochsalzlösung bleibt. Der Zusatz von Kochsalz wird so lange fortgesetzt, bis die letzten Portionen sich nicht mehr lösen. Die Kochsalzlösung wird in ein Becherglas gebracht, die Waschwasser vom Abspühlen der Seife mit gesättigter Kochsalzlösung hinzugefügt, und nun alkalimetrisch bestimmt, wieviel Alkali vorhanden ist, nachdem man mit Curcumapapier oder geröthetem Lacmuspapier sich von der Gegenwart des Alkali überzeugt hat.

§ 141. **Verfälschungen und Verunreinigungen der Seife.**

1) Wie der Wassergehalt, der in vielen Fällen absichtlich und in betrügerischer Weise vergrössert wird, bestimmt werden kann, ist oben angegeben.

2) Man mengt den Seifen, namentlich den kaltbereiteten, zuweilen feste pulverige Substanzen bei, um das Gewicht zu vermehren. Es gehören dahin:

Kieselsäure, Kreide, Thon, Stärkmehl etc. Alle diese Körper bleiben ungelöst zurück, wenn man die der Untersuchung unterliegende Seife mit starkem Weingeist behandelt. Durch Kochen des Rückstandes mit Wasser wird Stärkmehl in eine dickliche Lösung (Emulsion) gebracht und durch einen Tropfen Jodtinktur erkannt. Der Rückstand, aus mineralischen Stoffen bestehend, kann nach Kap. III näher untersucht werden.

(Bimstein, Sand, Glasstaub etc., in der sogenannten Bimsteinseife, Sandseife etc., können nicht als Verfälschungen angesehen werden.)

3) Gelatinöse Materien. Es fanden sich Thonerdehydrat, thierische Gallerte, gallertförmige Kieselsäure, Tragantschleim u. s. w. Auch diese Stoffe bleiben in heissem Weingeist ungelöst zurück. Nach dem Abgiessen der Seifelösung und mehrmaligem Behandeln des gallertigen Rückstandes mit Weingeist lässt sich die Leimsubstanz mit heissem Wasser ausziehen. Die heisse wässrige Lösung desselben wird gelatinös oder doch dicklicher beim Erkalten, sie trübt sich durch Zusatz von Galläpfelaufguss und hinterlässt beim Abdampfen einen Rückstand, der unter Ausstossen eines thierisch brenzlichen Geruches verbrennt. Tragantschleim zeigt nicht das letztre Verhalten und ist in Wasser nicht ganz löslich.

Kieselsäure und Thonerde in Gallertform lösen sich in starker Salzsäure. Beim Abdampfen der Lösung bis zur Trockne bei 100° C. scheidet sich die Kieselsäure unlöslich aus, während durch Uebergiessen

mit destillirtem Wasser Chloraluminium in Lösung übergeht, in welcher die Alaunerde nach Kap. III nachgewiesen werden kann.

Anstatt thierischen Leims wird der Seife zuweilen eine Flüssigkeit beigemischt, die man durch Digestion von Knochenmehl mit ätzenden Alkalien in der Hitze erhält. In diesem Falle ist die Leimsubstanz in Alkohol etwas löslich und es lassen sich die übrigen Bestandtheile der Knochen — phosphorsaure Kalkerde — in dem Rückstand, den der Weingeist gelassen hat, nachweisen.

4) Alkalische Lösungen von Kieselsäure (Wasserglaslösung) oder Harzen (Harzseifen) finden sich ebenfalls zuweilen als Zusatz zu Fettseifen. Wird eine wässrige Lösung kieselhaltiger Seife mit einer Säure zersetzt, so scheidet sich die Kieselgallerte am Boden der Flüssigkeit ab, während das Fett obenaufschwimmt. Sammeln des in der salzigen Flüssigkeit suspendirten oder am Boden derselben abgeschiednen Körpers auf einem Filter, Auswaschen, Trocknen und Erhitzen giebt Aufschluss über seine Menge. Seife, welcher Wasserglaslösung beigemischt ist, wird sich in Weingeist nicht ganz lösen lassen, da dieser dem Wasserglas viel Alkali entzieht und die Kieselgallerte grösstentheils ungelöst zurücklässt.

Harzseifen sind von Fettseifen oder Oelseifen im Ganzen nicht schwer zu unterscheiden, da bei ihrer Zerlegung das ausgeschiedne Harz hinlänglich charakterisirt ist. Schwerer wird es, Harzzusatz in fetten Seifen nachzuweisen. Der beste Weg soll nach *Gottlieb* sein: Die Seife in heissem Wasser zu lösen, die Lösung mit Bittersalzlösung zu versetzen, wodurch sich Bittererdeseife ausscheidet, die Masse samt der Ausscheidung zu kochen und heiss zu filtriren. Das Filtrat enthalte wesentliche Mengen auflöslicher harzsaurer Bittererde, während die fette Bittererdeseife unlöslich ist. In dem Filtrat wird durch Kochen mit Salzsäure das Harz ausgeschieden. Nur wenn man das Harz mit seinen natürlichen Eigenschaften herstellen kann, soll man die Anwesenheit desselben in der Seife für sicher halten. Trübung, die durch Zusatz der Salzsäure erfolgt, ist desshalb nicht ein ausreichendes Merkmal. Dagegen lässt sich das Harz sammeln, durch Schütteln der mit Salzsäure gekochten Flüssigkeit mit Aether, Abheben des Aethers und Verdunsten desselben, wobei dasselbe als Rückstand bleibt.

XXVI. Kapitel.

Bier.

§ 142. Die Untersuchung des Biers kann hauptsächlich nach zwei Richtungen hin stattfinden, 1) es sollen gewisse Verfälschungen aufge-

sucht werden, 2) man will den Gehalt des Getränkes an seinen normalen Bestandtheilen kennen lernen. Beimengungen, die den Geschmack des Bieres verbessern sollen, oder bestimmt sind ihm stärker berauschende Wirkungen zu geben, oder seiner Verderbniss Einhalt zu thun, oder die theuern zugehörigen Stoffe durch wohlfeilere Surrogate zu ersetzen, sind nach dem Ausspruch von Kennern sowohl der theoretischen Grundlagen als der gesammten Technik des Brauereigeschäftes viel seltener, als es von dem leichtgläubigen und leicht irre geführten Publikum angenommen wird. Ueber einige solche Beimengungen, oder über die Unrichtigkeit der Annahme, dass sie in einem fraglichen Biere vorkommen, giebt die Gehaltsprobe Aufschluss, welche aus diesem Grunde vorangestellt wird.

Unter Gehalt des Bieres versteht man die Summe des Weingeists, des Extrakts und der Kohlensäure, die sich in einer gewissen Biermenge finden. Man drückt den Gehalt eines Bieres an diesen Bestandtheilen in Tausendtheilen aus.

Das Extrakt eines Bieres enthält alle bei Kochhitze des Wassers nicht flüchtigen, vom Malz und Hopfen herrührenden Bestandtheile, also Malzgummi (Dextrin), unzersetzten Malzzucker, Hopfenbitter, Kleber, Salze u. s. w.

Durch eine solche Untersuchung kann also die Normalmässigkeit oder Aechtheit eines Bieres festgestellt werden, insofern die absolute Menge dieser Bestandtheile, namentlich des Weingeist- und Extraktgehalts, so wie das relative Verhältniss gegen einander sich innerhalb gewisser Gränzen, die vom Herkommen oder von gesetzlichen Bestimmungen vorgezeichnet sind, bewegen muss. Nicht zu verwechseln mit dem, was man den Gehalt eines Bieres zu nennen übereingekommen ist, ist die Güte des Biers, an welche die verschiedensten Forderungen des Gaumens, die mit dem Gehalt nicht in nothwendigem Zusammenhang stehen, gestellt werden können.

Die Gehaltsprüfung eines Bieres kann nach der Methode vorgenommen werden, die sich unmittelbar auf die physikalischen Eigenschaften der Bestandtheile stützt, das ist der Gang der analytischen Chemie. Wir wollen dieselbe desshalb die chemische Untersuchungsmethode nennen. Es sind ausser dieser einige andere Verfahrensarten im Gebrauch, die auf abgekürztem dem Techniker leichter zugänglichem Wege und durch das Mittel von theoretischen Schlussfolgerungen Aufschluss über die Menge der gesuchten Bestandtheile geben. Es sind diess die sogenannte saccharometrische und die hallymetrische Bierprobe.

§ 143. Chemische Methode der Bieruntersuchung.

Die Kohlensäure bestimmt man durch Abwägen einer gewissen Menge Bier, etwa 300 Gramm, in einer Kochflasche, auf die man ein mit nicht zu groben Stücken geschmolzenen Chlorcalciums gefülltes Glas-

rohr luftdicht aufsetzt, und gelindes Erwärmen unter häufigem Schütteln. Die Kohlensäure entweicht, während Wasser und Weingeistdampf in dem Rohre zurückgehalten werden. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der Kohlensäure an, die in der abgewogenen Menge Bier enthalten ist.

Man kann aber auch das abgewogene Bier in einer Flasche zum Kochen bringen und die Dämpfe in zwei oder drei miteinander verbundene kleine *Woulf*'sche Flaschen leiten, in welchen sich ein klares Gemisch von Chlorcalcium und Aetzammoniak befindet. Es wird ein Niederschlag von kohlensaurem Kalk gebildet, der auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und zur Bestimmung der Kohlensäure benutzt wird. Diess kann geschehen durch Trocknen, gelindes Glühen und Berechnen der Kohlensäure oder nach § 33.

Der kohlensaure Kalk enthält 44% Kohlensäure.

Bei vielen Bieren ist der Kohlensäuregehalt nicht wesentlich, und wenn bei Bestimmung irgend eines Bestandtheils ein abgekürztes Verfahren gerechtfertigt ist, so ist es dieses (siehe unten hallymetrische Probe).

Der Extraktgehalt lässt sich durch Eindampfen von etwa 20 Gramm Bier in einem Platin- oder Porzellanschälchen über dem Wasserbade und zuletzt Erwärmen im Trockenkasten (siehe S. 13) bei 110—115° C., bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt, bestimmen. Diess Verfahren ist mit der Unannehmlichkeit behaftet, dass die vollständige Austrocknung schwerer vor sich geht und lange Zeit erfordert. Das Erkaltenlassen des Extraktes vor der Wägung muss unter einer Glocke neben Chlorcalcium vor sich gehen, damit nicht Feuchtigkeit angezogen werde.

Will man das Extrakt weiter zerlegen, so kann man wenigstens den Malzzucker von dem Malzgummi und den eiweissartigen Stoffen etc. dadurch trennen, dass man dasselbe mit mässig starkem Weingeist übergiesst, gut umrührt, längere Zeit digerirt und die Lösung abgiesst und abdampft; sie enthält den Zucker.

Durch Einäschern des Extraktes in einem Platintiegel erfährt man, unter der Voraussetzung dass man eine genau gewogene Menge hierzu verwendet, die Menge der unorganischen Bestandtheile des Bieres.

Der Alkohol wird durch Abdestilliren bestimmt. Man kocht etwa 1 Liter Bier, in einer Retorte (Fig. 58 auf folg. S.) mit Abkühlungsapparat verbunden, vorsichtig und bis wenigstens 40 % seines Volums übergegangen sind. Das Destillat wird erkalten gelassen. Hatte man das der Untersuchung unterworfene Bier gewogen, so wird nun auch das Destillat abgewogen, und gemessen wird diess, wenn man das Bier gemessen hatte. Man bestimmt nun mit dem sogenannten Tausendgranfläschchen bei einer Temperatur von etwa 15° C. das spezifische Gewicht des

verdünnten Weingeistes, und schlägt in den Tabellen nach, welchem Volum- oder welchem Gewichtsprozent an Alkohol dasselbe entspricht,

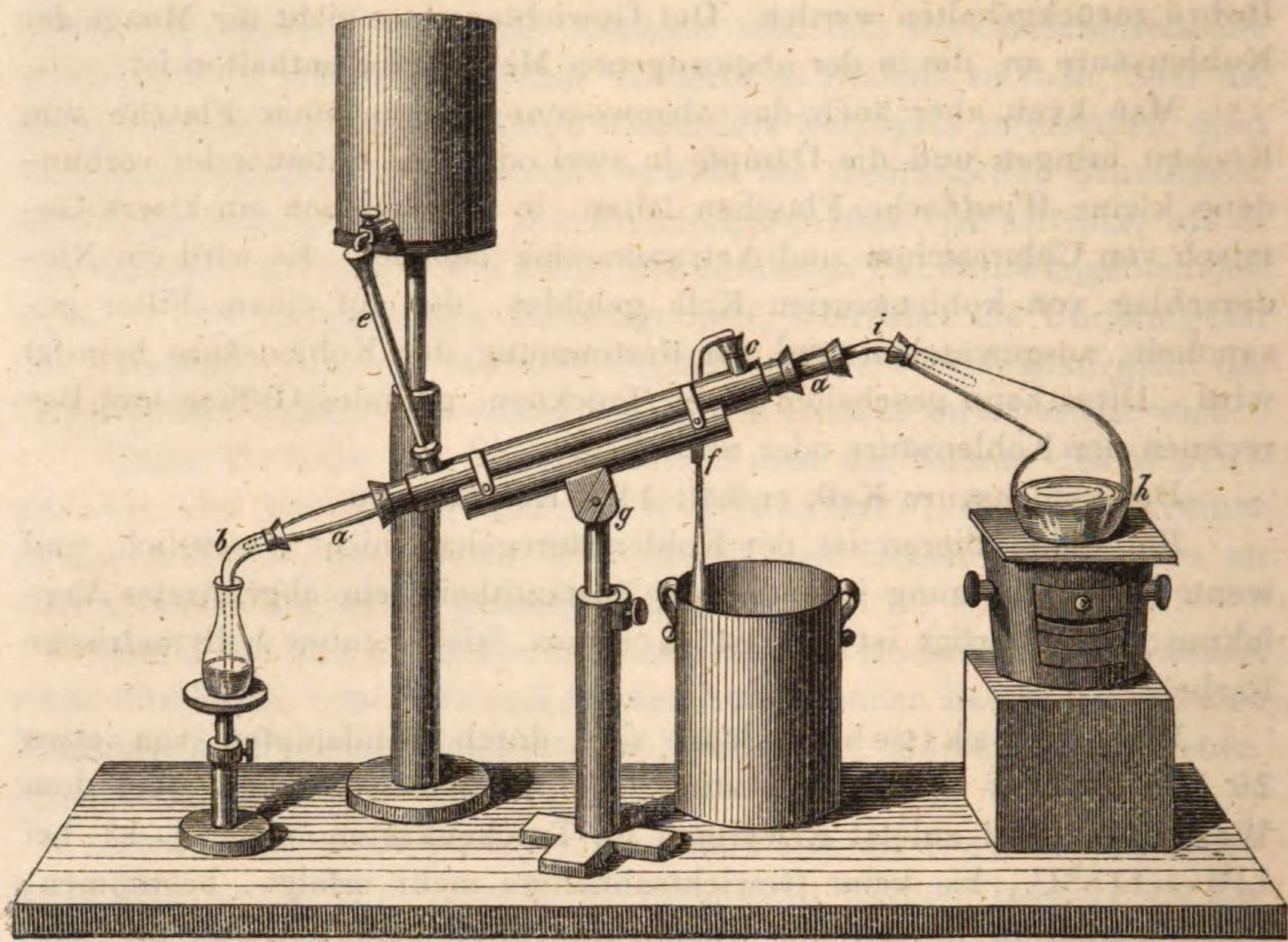


Fig. 58.

und führt diese Prozente auf die ganze Menge des Bieres zurück. Man habe z. B. 1000 Gramm Bier der Destillation unterworfen und 450 Grm. Destillat erhalten, in dem man 11 Gewichtsprozent Alkohol fand. Es sind also in 450 Gramm des Destillats $\frac{450 \times 11}{100} = 49,5$ Gramm Alkohol enthalten. Diese kommen in 1000 Gramm Bier vor. Dieses hat also 4,95 % Alkoholgehalt. Man kann ganz in ähnlicher Weise die Volumprozente aufsuchen. Ueber die Mittel zur Bestimmung des spez. Gewichtes und diess Verhältniss zwischen spezifischem Gewicht und Alkoholgehalt giebt der »Aräometrische Anhang« am Schluss des Buches Anweisung.

§ 144. Die saccharometrische Bierprobe.

Diese sehr ingeniöse von *Balling* ausgedachte Probe ist eigentlich eine aräometrische, die wir mit den andern in den Anhang über aräometrische Prüfungsweisen verwiesen haben würden, wenn sie in einer ganz einfachen Bestimmung des spezifischen Gewichts mittelst des Aräometers bestünde und nicht mehrere Erläuterungen zu geben wären, die mit der chemischen Natur des Biers zu nahe zusammenhängen, als dass wir sie an einem andern Orte als hier abzuhandeln für geeignet finden könnten.

Den Namen der saccharometrischen Probe trägt sie desshalb, weil man sich zu den vorkommenden Bestimmungen der spezifischen Gewichte eines Instrumentes bedienen kann, das zur Bestimmung des Gehaltes der Zuckersäfte an Zucker dient. Es ist diess ein Aräometer auf dessen Skale die Prozente eines solchen Saftes an festem Zucker angegeben sind. *Balling* geht von der Annahme aus, dass Zuckersäfte und Malzextrakte von gleichem Gehalt an wasserfreier Substanz auch gleiche spezifische Gewichte haben, wenn sie bei gleichen Temperaturen gemessen werden.

Um das Verfahren mit vollem Verständniss und nicht blos mechanisch ausführen zu können, ist es nöthig, vorerst einige Grundbegriffe festzustellen.

Wird ein Bier durch gelindes Erwärmen und Schütteln zuerst von der Kohlensäure befreit, dann nach dem Wiedererkalten sein spezifisches Gewicht bestimmt, nachher bis auf die Hälfte unter Vermeidung des Uebersteigens eingekocht und wieder mit Wasser bis auf das anfänglich genommne Biergewicht verdünnt, und zuletzt wieder bei der gleichen Temperatur das Gewicht bestimmt, so erfährt man bei diesem Verfahren zweierlei: 1) direkt den Extraktgehalt aus dem letztgenommnen spez. Gewicht, 2) den Alkoholgehalt durch folgende Ueberlegung und kleine Rechnung.

Das spezifische Gewicht des Bieres ist vor dem Austreiben des Weingeistes in demselben Verhältniss geringer als nach dem Kochen, in welchem das spez. Gewicht eines verdünnten Weingeistes, dessen Gehalt soviel beträgt, als der des fraglichen Bieres, geringer ist als das des Wassers.

Aus dieser Betrachtung geht hervor, dass man mittelst der beiden vorgenommnen Gewichtsbestimmungen in folgender Weise den Alkoholgehalt berechnen kann.

Es habe das Bier vor dem Kochen ein spez. Gewicht von 1,024, nach dem Kochen ein spez. Gewicht von 1,032 gehabt. Es verhält sich 1,032 : 1,024 = 100 : x und x ist 0,9922. Aus den im aräometrischen Anhang bei der Alkoholometrie gegebnen Tabellen finden wir, dass einem Weingeist von 0,9922 spez. Gew. ein Alkoholgehalt von 4,32 Gewichtsprozenten zukommt.

Man erhält also eine zum Nachschlagen in der Tabelle brauchbare Ziffer, wenn man das spezifische Gewicht des ungekochten Bieres durch das des gekochten dividirt.

In der saccharometrischen Bierprobe werden die soeben erwähnten spezifischen Gewichtsbestimmungen noch in andrer Weise verwerthet. Benutzen wir gerade die oben angegebenen Zahlen!

Die Differenz derselben ist (1,032 — 1,024) = 0,008. Zieht man diese letztere Zahl von 1,000 dem spezifischen des Wassers ab, so erhält man 0,9920. Die Tabelle über den dem spezifischen Gewichte des Weingeists entsprechenden Alkoholgehalt giebt für das letztere spez. Gewicht einen Gehalt von 4,48 an. Der Unterschied der mittelst obiger Proportion und mittelst der einfachen Differenz gefunden wird 4,32 und 4,48 ist also ziemlich gross und letztere Zahl ungenau.

Die Ungenauigkeit wird um so grösser, je grösser der Alkoholgehalt des Bieres ist. Es sei z. B. das spez. Gewicht des gekochten Bieres 1,037, das des ungekochten 1,024, also die Differenz = 0,013 gefunden worden, so führt diess nach den zwei Arten der Berechnung:

im ersten Fall (1,037 : 1,024 = 1000 : x) zu der Zahl 0,9874,
im zweiten Fall (1,037 — 1,024 = 0,013) und (1,000 — 0,013) zu der Zahl 0,9870.

Die erstere Zahl führte zu einem Alkoholgehalt von 7,51 Gewichtsproz.
die zweite ,, ,, ,, ,, ,, von 7,78 ,,

In dieser direkten Weise lässt sich daher das einfache Aufsuchen der Differenz nicht verwenden. Dagegen hat *Balling* in verschiedenen Bieren den Alkoholgehalt durch die Destillationsmethode genau untersucht und diese Resultate, so wie die Differenzen des gekochten und ungekochten Bieres zur Aufsuchung eines Faktors benutzt, mittelst dessen man aus der bekannten Differenz allein den Alkohol direkt finden kann.

Das Folgende wird diess deutlicher machen. In unserm ersten Beispiel ist der Alkoholgehalt zu 4,32, die Differenz der beiden spezifischen Gewichte des ungekochten und gekochten Bieres = 0,008 gefunden worden. Im zweiten Falle war der Alkoholgehalt 7,65, die Differenz 0,013; setzt man die Differenzen als ganze Zahlen genommen

8 : 4,32 = 1,000 : x so erhält man für x = 5,38 und
13 : 7,51 = 1,000 : x ,, ,, ,, ,, x = 5,77.

Man ersieht hieraus, dass der Faktor, mit welchem die Differenz zu multipliziren ist, nicht für alle Biere von verschiedener Stärke gleich sei, wogegen sich herausgestellt hat, dass für Biere von annähernd derselben Stärke wie unsre gewöhnlichen Lager- und Schenkbiere derselbe Faktor gebraucht werden kann.

Auf der Idee, die aufgefundnen Differenzen der spezifischen Gewichte zu Bestimmung des Alkoholgehaltes zu benutzen und der Bemühung die zur Berechnung nothwendigen Faktoren aufzusuchen, beruht die saccharometrische Bierprobe von *Balling*. Sie beschränkt sich aber nicht nur auf die Untersuchung fertiger Biere, sondern zieht auch die Untersuchung der Bierwürzen, resp. deren Extraktgehalt in ihren Kreis, um sowohl denselben, wenn er bekannt ist, zur

Bestimmung des Alkoholgehalts zu benutzen, als auch um aus andern Daten einen Schluss rückwärts auf die Stärke der Bierwürzen zu machen.

Folgendes diene zum Verständniss der Terminologie der Methode, und der unten angegebnen Tabelle II.

Die Tabelle I (s. unten) giebt an das Verhältniss zwischen dem spezifischen Gewichte der Malzextraktlösungen (erste Columne) und dem Prozentgehalt derselben an Extrakt der »Saccharometeranzeige« (zweite Columne).

Es lassen sich folgende Gleichungen aufstellen.

I. Die Saccharometeranzeige der frischen (unvergohrnen) Bierwürze heisst p.
,, ,, des Bieres (von Kohlensäure befreit) ,, m.

Die Differenz beider $p—m$ heisst die »scheinbare Attenuation«.

Der Faktor, mit welchem die scheinbare Attenuation, also $p—m$ zu multipliziren ist um den Alkohol zu finden, heisse a.

Der gesuchte Alkoholgehalt heisse A.

Es ist also $A = (p - m)\ a$.

Die Tabelle II enthält in Columne 2 die von *Balling* berechneten Alkoholfaktoren a für die scheinbare Attenuation.

II. Die Saccharometeranzeige der Bierwürze ist wiederum $= p$.

Die Saccharometeranzeige des von Alkohol durch Kochen befreiten, und mit Wasser auf das ursprüngliche Gewicht wieder verdünnten Bieres heisst n.

Die Differenz der beiden $p—n$ heisst die wirkliche Attenuation.

Der Faktor, womit die wirkliche Attenuation, also $p—n$ zu vermehren ist, um A den Alkohol zu finden, heisse b.

Es ist also $A = (p - n)\ b$.

Die Tabelle II enthält in Columne 3 die von *Balling* berechneten Alkoholfaktoren b für die wirkliche Attenuation.

III. Die Differenz der scheinbaren Attenuation $(p - m)$ und der wirklichen Attenuation $(p—n)$ »die Attenuationsdifferenz« heisst d.

Es ist also $d = (p - m) - (p - n)$ also auch

$$d = n - m.$$

Der Faktor, welcher durch Multiplikation mit der Attenuationsdifferenz, also mit d, oder mit $n - m$ den Alkoholgehalt $= A$ angiebt, heisst c.

Es ist also $A = (n - m)\ c$.

Die Tabelle II enthält in Columne 4 die Faktoren der Attenuationsdifferenzen.

IV. Der Quotient, der erhalten wird durch Division der wirklichen Attenuation $(p - n)$ in die scheinbare Attenuation $(p - m)$.

Der »Attenuationsquotient« heisst q.

Es ist also $q = \frac{p - m}{p - n}$

Man kann aus dieser Formel den Werth von p ableiten.

Es ist

$$q \cdot (p - n) = p - m \text{ und}$$
$$q\ p - q\ n = p - m \text{ und}$$
$$q \cdot p - p = q\,n - m \text{ ferner}$$
$$q - 1 \cdot p = q\,n - m \text{ also}$$
$$p = \frac{q\,n - m}{q - 1}$$

Die Columne 5 in der Tabelle II giebt die Attenuationsquotienten q an.

Zur Bestimmung von q ist nöthig, dass man den Werth von p kenne. Wenn aber p (das ist die Saccharometeranzeige der Würze) unbekannt ist, so muss es annähernd bestimmt werden, und diess lässt sich ausführen durch die Gleichung III $A = (n - m)\ c$.

Die Tabelle II zeigt, dass der Werth von c für verschiedene Biere nicht sehr stark variirt. Der grösste Werth ist $= 2{,}2902$, der kleinste $= 2{,}2096$. Man kann für die vorläufige Bestimmung von p desshalb das Mittel $= 2{,}24$ nehmen.

Mittelst dieser Zahl lässt sich, da n und m bekannt sind, nach der Gleichung III der Alkoholgehalt (A) leicht berechnen.

Es zeigt nun die Erfahrung, dass dieser etwa halb so gross ist als das Gewicht desjenigen Theils des Malzextrakts, der durch Gährung n Weingeist, Kohlensäure und Hefe übergegangen ist. Verdoppelt man also die für A gefundene Ziffer und addirt dazu die Menge des noch im Biere befindlichen Malzextrakts, so erhält man die Gewichtsprozente Malzextrakt in der Würze also p. Ist in dieser Weise p annähernd bestimmt, so sucht man in der Tabelle II den dazu gehörenden Attenuationsquotienten q (die Decimalen unter 0,5 werden vernachlässigt, was über 0,5 ist als Ganzes gerechnet). Den Werth q führt man in die Gleichung IV $p = \frac{n\,q - m}{q - 1}$ ein und berechnet so den ursprünglichen Malzextraktgehalt der Würze (p) und dann mittelst der Gleichung II $A = (p - n)\ b$ den Alkoholprozentgehalt des Bieres. Der Werth von b wird in der Tabelle II dem Malzextrakte nach, also entsprechend dem gefundenen p ausgewählt.

Man hat auf diese Weise sowohl den Extraktgehalt als den Alkoholgehalt bestimmt, beide werden addirt, das Fehlende ist Wasser.

Wir lassen hier die beiden Tabellen, deren man zur Ausführung einer saccharometrischen Probe benöthigt ist, folgen.

Tabelle I

zur Reduktion der spezifischen Gewichte auf Saccharometer-Prozente für die saccharometrische Bierprobe.

Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.
1,0000	0,000						
1,0001	0,025	1,0047	1,175	1,0093	2,325	1,0139	3,475
2	050	48	200	94	350	1,0140	500
3	075	49	225	95	375	141	525
4	100	1,0050	250	96	400	142	550
5	125	51	275	97	425	143	575
6	150	52	300	98	450	144	600
7	175	53	325	99	475	145	625
8	200	54	350	1,0100	500	146	650
9	225	55	375	101	525	147	675
1,0010	250	56	400	102	550	148	700
11	275	57	425	103	575	149	725
12	300	58	450	104	600	1,0150	750
13	325	59	475	105	625	151	775
14	350	1,0060	500	106	650	152	800
15	375	61	525	107	675	153	825
16	400	62	550	108	700	154	850
17	425	63	575	109	725	155	875
18	450	64	600	1,0110	750	156	900
19	475	65	625	111	775	157	925
1,0020	500	66	650	112	800	158	950
21	525	67	675	113	825	159	975
22	550	68	700	114	850	1,0160	4,000
23	575	69	725	115	875	161	025
24	600	1,0070	750	116	900	162	050
25	625	71	775	117	925	163	075
26	650	72	800	118	950	164	100
27	675	73	825	119	975	165	125
28	700	74	850	1,0120	3,000	166	150
29	725	75	875	121	025	167	175
1,0030	750	76	900	122	050	168	200
31	775	77	925	123	075	169	225
32	800	78	950	124	100	1,0170	250
33	825	79	975	125	125	171	275
34	850	1,0080	2,000	126	150	172	300
35	875	81	025	127	175	173	325
36	900	82	050	128	200	174	350
37	925	83	075	129	225	175	375
38	950	84	100	1,0130	250	176	400
39	975	85	125	131	275	177	425
1,0040	1,000	86	150	132	300	178	450
41	025	87	175	133	325	179	475
42	050	88	200	134	350	1,0180	500
43	075	89	225	135	375	181	525
44	100	1,0090	250	136	400	182	550
45	125	91	275	137	425	183	575
46	150	92	300	138	450	184	600

Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.
1,0185	4,625	1,0237	5,925	1,0289	7,195	1,0341	8,463
186	650	238	950	1,0290	219	342	488
187	675	239	975	291	244	343	512
188	700	1,0240	6,000	292	268	344	536
189	725	241	024	293	292	345	560
1,0190	750	242	048	294	316	346	584
191	775	243	073	295	341	347	609
192	800	244	097	296	365	348	633
193	825	245	122	297	389	349	657
194	850	246	146	298	413	1,0350	681
195	875	247	170	299	438	351	706
196	900	248	195	1,0300	463	352	731
197	925	249	219	301	488	353	756
198	950	1,0250	244	302	512	354	780
199	975	251	268	303	536	355	804
1,0200	5,000	252	292	304	560	356	828
201	025	253	316	305	584	357	853
202	050	254	341	306	609	358	877
203	075	255	365	307	633	359	901
204	100	256	389	308	657	1,0360	925
205	125	257	413	309	681	361	950
206	150	258	438	1,0310	706	362	975
207	175	259	463	311	731	363	9,000
208	200	1,0260	488	312	756	364	024
209	225	261	512	313	780	365	048
1,0210	250	262	536	314	804	366	073
211	275	263	560	315	828	367	097
212	300	264	584	316	853	368	122
213	325	265	609	317	877	369	146
214	350	266	633	318	901	1,0370	170
215	375	267	657	319	925	371	195
216	400	268	681	1,0320	950	372	219
217	425	269	706	321	975	373	244
218	450	1,0270	731	322	8,000	374	268
219	475	271	756	323	024	375	292
1,0220	500	272	780	324	048	376	316
221	525	273	804	325	073	377	341
222	550	274	828	326	097	378	365
223	575	275	853	327	122	379	389
224	600	276	877	328	146	1,0380	413
225	625	277	901	329	170	381	438
226	650	278	925	1,0330	195	382	463
227	675	279	950	331	219	383	488
228	700	1,0280	975	332	244	384	512
229	725	281	7,000	333	268	385	536
1,0230	750	282	024	334	292	386	560
231	775	283	048	335	316	387	584
232	800	284	073	336	341	388	609
233	825	285	097	337	365	389	633
234	850	286	122	338	389	1,0390	657
235	875	287	146	339	413	391	681
236	900	288	170	1,0340	438	392	706

Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.
1,0393	9,731	1,0445	10,976	1,0497	12,214	1,0549	13,452
394	756	446	11,000	498	238	1,0550	476
395	780	447	023	499	261	551	500
396	804	448	047	1,0500	285	552	523
397	828	449	081	501	309	553	547
398	853	1,0450	095	502	333	554	571
399	877	451	119	503	357	555	595
1,0400	901	452	142	504	381	556	619
401	925	453	166	505	404	557	642
402	950	454	190	506	428	558	666
403	975	455	214	507	452	559	690
404	10,000	456	238	508	476	1,0560	714
405	023	457	261	509	500	561	738
406	047	458	285	1,0510	523	562	761
407	071	459	309	511	547	563	785
408	095	1,0460	333	512	571	564	809
409	119	461	357	513	595	565	833
1,0410	142	462	381	514	619	566	857
411	166	463	404	515	642	567	881
412	190	464	428	516	666	568	904
413	214	465	452	517	690	569	928
414	238	466	476	518	714	1,0570	952
415	261	467	500	519	738	571	976
416	285	468	523	1,0520	761	572	14,000
417	309	469	547	521	785	573	023
418	333	1,0470	571	522	809	574	047
419	357	471	595	523	833	575	071
1,0420	381	472	619	524	857	576	095
421	404	473	642	525	881	577	119
422	428	474	666	526	904	578	142
423	452	475	690	527	928	579	166
424	476	476	714	528	952	1,0580	190
425	500	477	738	529	976	581	214
426	523	478	761	1,0530	13,000	582	238
427	547	479	785	531	023	583	261
428	571	1,0480	809	532	047	584	285
429	595	481	833	533	071	585	309
1,0430	619	482	857	534	095	586	333
431	642	483	881	535	119	587	357
432	666	484	904	536	142	588	381
433	690	485	928	537	166	589	404
434	714	486	952	538	190	1,0590	428
435	738	487	976	539	214	591	452
436	761	488	12,000	1,0540	238	592	476
437	785	489	023	541	261	593	500
438	809	1,0490	047	542	285	594	523
439	833	491	071	543	309	595	547
1,0440	857	492	095	544	333	596	571
441	881	493	119	545	357	597	595
442	904	494	142	546	381	598	619
443	928	495	166	547	404	599	642
444	952	496	190	548	428	1,0600	666

Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.	Spezifisches Gewicht	Diesem entsprechende Sacchar.-Anzeige in Proz.
1,0601	14,690	1,0631	15,395	1,0661	16,093	1,0691	16,790
602	714	632	418	662	116	692	814
603	738	633	441	663	139	693	837
604	761	634	464	664	162	694	860
605	785	635	488	665	186	695	883
606	809	636	511	666	209	696	907
607	833	637	534	667	232	697	930
608	857	638	557	668	255	698	953
609	881	639	581	669	278	699	976
1,0610	904	1,0640	604	1,0670	302	1,0700	17,000
611	928	641	627	671	325	701	022
612	952	642	650	672	348	702	045
613	976	643	674	673	371	703	067
614	15,000	644	697	674	395	704	090
615	023	645	721	675	418	705	113
616	046	646	744	676	441	706	136
617	070	647	767	677	464	707	158
618	093	648	790	678	480	708	181
619	116	649	814	679	511	709	204
1,0620	139	1,0650	837	1,0680	534	1,0710	227
621	162	651	860	681	557	711	250
622	186	652	883	682	581	712	272
623	209	653	907	683	604	713	295
624	232	654	930	684	627	714	318
625	255	655	953	685	650	715	340
626	278	656	976	686	674	716	363
627	302	657	16,000	687	697	717	386
628	325	658	023	688	721	718	409
629	348	659	046	689	744	719	431
1,0630	371	1,0660	070	1,0690	767	1,0720	17,454

Tabelle II

Ursprüngliche Konzentration der Würze in Saccharometer-Prozenten.	Alkoholfaktoren für die scheinbare Attenuation	Alkoholfaktoren für die wirkliche Attenuation	Attenuations-Differenz	Attenuations-Quotienten	Werth von $\frac{c}{b}$
1.	2.	3.	4.	5.	
$= p$	$= a$	$= b$	$= c$	$= q$	
6	0,4063	0,4993	2,2096	1,226	4,4247
7	0,4091	0,5020	2,2116	1,227	4,4052
8	0,4110	0,5047	2,2137	1,228	4,3859
9	0,4129	0,5074	2,2160	1,229	4,3668
10	0,4148	0,5102	2,2181	1,230	4,3478
11	0,4167	0,5103	2,2209	1,231	4,3289
12	0,4187	0,5158	2,2234	1,232	4,3103

Ursprüngliche Konzentration der Würze in Saccharometer-Prozenten	Alkoholfaktoren für die scheinbare Attenuation	Alkoholfaktoren für die wirkliche Attenuation	Attenuations-Differenz	Attenuations-Quotienten	Werth von $\frac{c}{b}$
1.	2.	3.	4.	5.	
$= p$	$= a$	$= b$	$= c$	$= q$	
13	0,4206	0,5189	2,2262	1,233	4,2918
14	0,4226	0,5215	2,2290	1,234	4,2734
15	0,4246	0,5245	2,2319	1,235	4,2553
16	0,4267	0,5274	2,2350	1,236	4,2372
17	0,4288	0,5304	2,2381	1,237	4,2194
18	0,4309	0,5334	2,2414	1,238	4,2016
19	0,4330	0,5365	2,2448	1,239	4,1840
20	0,4351	0,5396	2,2483	1,240	4,1666
21	0,4373	0,5427	2,2519	1,241	4,1493
22	0,4395	0,5458	2,2557	1,242	4,1322
23	0,4417	0,5490	2,2595	1,243	4,1152
24	0,4439	0,5523	2,2636	1,244	4,0983
25	0,4462	0,5555	2,2677	1,245	4,0816
26	0,4485	0,5589	2,2719	1,246	4,0650
27	0,4508	0,5622	2,2763	1,247	4,0485
28	0,4532	0,5656	2,2808	1,248	4,0322
29	0,4556	0,5690	2,2854	1,249	4,0160
30	0,4580	0,5725	2,2902	1,250	4,0000

Als Beispiel, wie die saccharometrische Bierprobe auszuführen ist, diene Folgendes:

Man ermittelt zuerst die Saccharometeranzeige des von Kohlensäure befreiten Bieres $= m$. Es sei diess gefunden $= 5$.

Man bestimmt ferner die Saccharometeranzeige des gekochten Bieres $= n$. Es sei diess $= 6{,}6\,\%$.

Es ist also $n - m = 1{,}6$.

Der Alkoholgehalt A ist annäherungsweise, wenn man für c den mittleren Werth 2,24 annimmt (nach der Gleichung III $A = (n - m)\,c$) $A = 1{,}6 \times 2{,}24 = 3{,}584\,\%$.

Wird dieser annähernde Alkoholgehalt verdoppelt, so erhält man $= 7{,}168$ als den Malzextrakt, woraus Alkohol, Kohlensäure und Hefe geworden ist. Dazu ist zu addiren 6,6 der Malzextraktgehalt des Bieres, und der Gesammtextraktgehalt der Würze ist annähernd $= 13{,}768\,\%$.

Diesem Extraktgehalt entspricht nach Tabelle II Columne 5 der Attenuationsquotient $q = 1{,}234$. Der wahre Werth für p wird hieraus (nach Gleichung IV $p = \frac{nq - m}{q - 1}$) gefunden.

$$p = \frac{6.6\ .\ 1{,}234 - 5}{1{,}234 - 1{,}0} = \frac{3{,}1444}{0{,}234} = 13{,}437.$$

Mittelst dieses Werthes sucht man nun (nach der Gleichung II $A = (p-n)b$) den wahren Werth von A.

$$A = (13,437-6,6) \cdot 0,519 = 3,548.$$

Es sind also in dem Biere enthalten	6,600	Extrakt
	3,548	Alkohol
Das zu 100 Fehlende ist =	89,852	Wasser
	100,000.	

Ein nicht geringer Vortheil, der sich an die saccharometrische Bierprobe knüpft, ist der, dass man aus den Eigenschaften eines Bieres auf die der Würze schliessen kann, woraus es hervorgegangen. Diess ist sehr wichtig in Fällen, wo das Besteurungsverhältniss sich nach der zum Bier genommnen Malzmenge richtet, wo also die Frage nach dem Extraktgehalt der Würze häufig aufgeworfen wird.

Der Apparat und die Manipulationen, die zur Ausführung eines saccharometrischen Versuchs erforderlich sind, sind sehr einfach: Man bringt etwa 200 Gramm des Bieres in eine Glasflasche, die gut verkorkt ist, schüttelt es kräftig, öffnet einigemale den Kork, damit die Kohlensäure entweichen könne, und bringt nun 100 Grm. davon in eine Schale, worin man dasselbe über einer Weingeist- oder Gasflamme bis auf $^1/_3$ des ursprünglichen Volums eindampft. Hiebei ist durch sorgfältiges Reguliren der Flamme zu sorgen, dass die Flüssigkeit nicht übersteige, was namentlich zu Anfang des Einkochens leichter geschieht. Der Inhalt der Schale wird durch Einstellen in kaltes Wasser auf etwa 17,5^0 C. abgekühlt, die Schale äusserlich gereinigt, auf die Wage gebracht und aus einem Tropfglas oder einer Spritzflasche soviel destillirtes Wasser zugegeben, dass genau das anfängliche Gewicht des entkohlensäuerten Bieres sammt Flasche erreicht wird. Ist diess geschehen, so wird mit einem Glasstabe gut umgerührt, dann, weil sich beim Einkochen Flocken ausschieden, die sich in dem zugesetzten Wasser nicht mehr lösen, filtrirt und nun das spezifische Gewicht desselben genommen. Die Abkühlungsdauer, die das gekochte Bier braucht, wird benützt zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes des entkohlensäuerten ungekochten Bieres.

Zu diesem Behufe dient das Saccharometer, ein spezielles Aräometer oder das Tausendgranfläschchen (siehe aräometrischen Anhang). Bequem ist es, ein nicht zu dickwandiges Gläschen mit gut schliessendem Glaspfropf zu haben, dessen Gewicht im leeren Zustande genau durch eine Messingtara repräsentirt ist und welches genau etwa 50 Gramm Wasser von der Temperatur von 17,5^0 C. fasst. Man erhält dann durch Verdoppeln des für die Flüssigkeit gefundnen Gewichtes das spez. Gewicht derselben, das des Wassers = 100 gesetzt.

Die Bestimmung des spez. Gewichtes gekochten verdünnten Bieres geschieht ganz auf gleiche Weise.

Diess sind alle zur Berechnung der Bestandtheile des Bieres nothwendigen Bestimmungen.

§ 145. **Die hallymetrische Bierprobe** von *Fuchs*.

Die Methode hat den Vorzug, dass das Eindampfen des Bieres und Abwägen des getrockneten Extraktes, was schwierig ist (s. oben § 143), umgangen wird. Es haben einige Chemiker ihr die völlige Schärfe abgesprochen, sie ist aber ganz in neuester Zeit wieder von *Buchner* gegen diesen Vorwurf in Schutz genommen worden, indem er experimentelle Belege brachte, die eine sehr gute Uebereinstimmung ihrer Resultate mit jenen durch die chemische Methode gewonnenen darthun. Die Grundlage dieser Methode bilden folgende Sätze:

1) Das Löslichkeitsverhältniss des Kochsalzes in Wasser ist = 36 : 100 und dasselbe erleidet durch die Unterschiede der Temperatur, bei welcher die Versuche vorgenommen werden, keine wesentliche Aenderung*).

2) Die Gegenwart von Weingeist und Extrakt ändert nicht das Löslichkeitsverhältniss des Kochsalzes in dem nebst ihnen das Bier zusammensetzenden Wasser, die Löslichkeit nimmt also nur ab im Verhältniss der Zunahme dieser beiden Gehaltsbestandtheile. Aus der Menge gelösten Kochsalzes wird daher auf den Gehalt eines gewogenen Bierquantums an diesen Bestandtheilen geschlossen werden können. Weil aber jeder der beiden Bestandtheile, Weingeist und Extrakt, seinen Einfluss auf die Löslichkeit des Kochsalzes hat, und im Bier also nur die Summe der beiden Wirkungen erkennbar ist, müssen zwei Versuche angestellt werden, um nach Austreibung des Weingeists den alleinigen Einfluss des Extrakts und durch Abzug desselben von der Summe beider den des Weingeists kennen zu lernen.

Eigenthümlich ist dieser Methode ferner: dass der Verbrauch des Kochsalzes nicht durch Wägung, sondern durch Messung bestimmt wird.

*) Während *Fuchs* die Löslichkeit des Kochsalzes bei allen Temperaturen bis zur Kochhitze des Wassers für ganz gleichbleibend angiebt, scheint diese doch nach andern Autoren um ein Geringes mit dem Steigen der Temperatur zuzunehmen, jedoch nicht in einem Verhältniss, dass es auf die hier gemachte Anwendung von merkbarem Einfluss wäre. *Unger* fand die Löslichkeit

	bei	0°	zu	36,1	in 100 Wasser.
	,,	100°	,,	39	,, ,, ,,
Gay Lussac	,,	14°	,,	36	,, ,, ,,
	,,	60°	,,	37	,, ,, ,,
Kopp . .	,,	25°	,,	35,7	,, ,, ,,
Fehling .	,,	12°	,,	35,91	,, ,, ,,
	,,	100°	,,	39,92	,, ,, ,,

Man hat zu dieser Probe die folgenden Hülfsmittel nöthig:

1) reines trocknes Kochsalz. Dieses stellt man sich nach *Fuchs* dar durch Lösen des käuflichen in Kalkwasser (dadurch wird die Bittererde abgeschieden), die Lösung wird filtrirt und mit Chlorbaryumlösung versetzt (zu Entfernung der Schwefelsäure), so lange noch Trübung erfolgt; es wird aufs Neue filtrirt und kohlensaures Ammoniak mit etwas Aetzammoniak zugegeben (wodurch der Kalk gefällt wird), darauf 24 Stunden stehen gelassen und mit kleesaurem Ammoniak geprüft, ob noch innerhalb einer Stunde Trübung erfolgt. Wenn diess nicht geschieht, wird zur Trockne verdampft und (zur Vertreibung des Salmiaks) etwas geglüht. Nun wird es zerrieben und durch ein Sieb geschlagen (das Sieb von *Fuchs* hatte Messingdrähte von 0,0458 par. Linie Stärke und Maschen von 0,0673 Linien Breite und 0,0757 Linien Länge,) und in verschlossenen Flaschen aufbewahrt. Alles zu gebrauchende Salz muss durch das gleiche Sieb getrieben werden;

2) das Hallymeter, bestehend aus einer 5″ langen, $1\frac{1}{2}$″ weiten Glasröhre, an deren eines Ende eine engere 4″ lange, $\frac{1}{3}$″ weite angeschmolzen und an ihrem untern Ende zugeblasen ist, so dass man ein zylindrisches Gefäss, unten enge und am obern Theil weiter, erhält. Der engere Theil des Instruments, der trichterartig in den weitern übergehen muss, wird graduirt und zwar auf folgende Art:

Die Einheit der Maasseintheilung giebt der Raum ab, der von einem Gran*) des gesiebten Kochsalzes, wenn es durch Schütteln möglichst zusammengebracht worden, ausgefüllt wird. Man bringt z. B. 300 Gran Wasser mit 113 Gran des gesiebten Kochsalzes zusammen, es werden davon nur 108 (100 : 36) Gran gelöst werden und 5 Gran ungelöst bleiben. Diese Mischung von Wasser und Kochsalz giesst man in das Hallymeter, das Absetzen des Salzes bewirkt man durch schnelle kurze

*) Die von *Fuchs* gebrauchte Gewichtseinheit ist das Gran; wir ändern daran, obschon wir im ganzen Buche so viel als möglich dem Grammgewicht den Vorzug gaben, desshalb nichts, weil die auf diess Gewicht basirten Dimensionen der übrigen Apparate dadurch vielleicht in einem Verhältniss geändert werden müssten, das der Genauigkeit der Resultate oder Leichtigkeit der Ausführung der Versuche Abbruch thun könnte. Es übersetzen, z. B. in Decigramme, gäbe etwas unnöthig grosse Mengen von Bier und Kochsalz; Centigramme viel zu kleine. Am besten liessen sich halbe Decigramme dem Gran substituiren. Es ist übrigens desshalb, weil die Einheit dieser Versuche das Gran ist, doch nicht das Pfund mit Lothen und dem der immerwährenden Umrechnung bedürfenden Gefolge hier angenommen, da kein anderer Name einer Gewichtseinheit vorkommt, als das Gran, und man nicht die Resultate auf bürgerliche oder Medizinalpfunde, sondern auf 1000 Gran zurückführt. Uebrigens (siehe zweiter Anhang, Maass- und Gewichtsreduktionen) sind 16 Gran bayer. Medizinalgewicht = 1 Gramm.

Stösse des Instruments auf einen Holztisch, Umrühren mit einem Draht und wiederholtes Stossen, bis das Volumen nicht mehr abnimmt. Man markirt sich die Stelle mit einer feinen Feile. Das Nämliche wird mit neuen 5 Granen bei einer Auflösung ungelöst gebliebenen Salzes vorgenommen, und so 8—9mal. Die Zwischenräume, 5 Granen entsprechend, werden mit der Theilmaschine in 5 Theile abgetheilt und mit der Feile markirt, jeder Grantheil noch in 5tel abgetheilt. Man findet übrigens in Magazinen chemischer Geräthschaften, vornehmlich in München, diese Apparate vorräthig; und begreiflich ist auch, dass nur ein Normalinstrument auf die genannte umständliche Art muss hergestellt werden, die nachfolgenden aber mit Quecksilber, das man aus dem ersten Instrument, entsprechend der Eintheilung eingiesst. Es ist übrigens nach *Otto* nothwendig, dass man die gekauften Hallymeter genau kontrolire;

3) eine Waage, die bei einer Gesammtbelastung von 2500 Gran (150—160 Gramm) noch $^1/_{10}$ Gran ($^1/_{160}$ Gramm) Ausschlag giebt; dazu mehrere Gewichte, je Eines von 1000, 500, 350, 180 Gran; mehrere von 10, 5, 2 und 1 Gran und bis herab zu $^1/_{10}$ Gran;

4) andere Geräthe, die übrigens zu den allgemein üblichen chemischen Utensilien gehören, wie mehrere dünnwandige flachbodige Glaskolben, die 5—6 Unzen Wasser fassen, Weingeistlampe, Trichter, Statif für das Hallymeter, Taren für die Glaskolben, eine Tausendgran-Mensur, eine Tropfflasche, Glanzpapier, Bartfedern und andere weniger wesentliche Dinge.

Das Verfahren selbst ist folgendes.

Man wägt 1000 Gran Bier ab (die Mensur von 1000 Gran erleichtert das Wägen, weil man nahezu die erforderliche Menge sogleich schon bereit hat, sie kann es aber nicht ersetzen), Tropfglas und Fliesspapierstreifen leisten dazu gute Dienste. Dazu werden 330 Gran gepulvertes Kochsalz abgewogen, dieses wird ohne Verlust in den Kolben zu dem Bier gebracht, dieser in laues Wasser von höchstens 37,5^0 C. mehrere Minuten lang gestellt und zuweilen sorgfältig geschüttelt. Es entweicht hiedurch beinahe alle Kohlensäure (kein Weingeist), der Kolben wird getrocknet, abgekühlt und gewogen; was er jetzt weniger wiegt als seine Tara und 1330 Gran, ist die verlorene Kohlensäure, die in 1000 Gran Bier enthalten war.

Nun wird die Oeffnung dieser Digerirflasche mit dem Daumen fest geschlossen und unter Schütteln umgekehrt, so dass sich das ungelöste Kochsalz auf dem Daumen sammelt; man hält sie über das Hallymeter und zieht den Daumen weg, so dass Salz und Bier in dieses Messinstrument fallen, was ohne den geringsten Verlust geschehen kann. Das Salz im Hallymeter wird, wie oben beim Graduirverfahren für dasselbe angegeben, mittelst Aufstossen und Hülfe des Drahtes möglichst eng zusammengedrängt, und nun (bis auf wo möglich 10tel Grane) abgele-

sen, wie viel Kochsalz ungelöst geblieben. Diese Menge zieht man von 330 Gran ab und multiplizirt das so gefundene Gewicht des aufgelösten Kochsalzes mit 2,778 $\left(\frac{100}{36} = 2,778\right)$, so erhält man die Menge des freien Wassers in dem untersuchten Biere, und damit die Summe von Extrakt und Weingeist.

Ein zweiter Versuch mit 1000 Gran des Biers in eben einem solchen Kolben ist nun noch vorzunehmen. Dieses Quantum wird bis etwas unter die Hälfte abgedampft, wobei der Weingeist entweicht. Der Kolben wird mit dem Rückstand auf die Waage gebracht und destillirtes Wasser zugesetzt, bis dass der Inhalt desselben genau 500 Gran ausmacht. Nun werden 180 Gran Kochsalz zugesetzt, geschüttelt und, sobald sich nichts mehr löst, der ganze Inhalt, wie im vorigen Versuch, in das Hallymeter übergegossen, der Rückstand des ungelösten Kochsalzes gemessen, von 180 abgezogen, der Rest mit 2,778 multiplizirt und so auf dieselbe Weise, wie oben, das Wasser bestimmt, das in den 500 Gran Flüssigkeit war.

Man zieht das berechnete Wasser von 500 ab und erhält die in den 1000 Gran Bier enthalten gewesene Extraktmenge. Wird diese addirt zu dem Wasser, das man im ersten Versuch erhielt, und zur Kohlensäure, so ergiebt sich der Weingeist als der Unterschied dieser Summe und der Zahl 1000.

Man habe z. B. gefunden, dass die Gewichtsabnahme durch Verdunstung der Kohlensäure 2 Gran betrug. Das ungelöste Kochsalz

im 1. Versuch habe 35,5 betragen, gelöst wurden also 294,5.
,, 2. ,, ,, 28,5 ,, ,, ,, ,, 151,5.

Man hat im 1. Versuch 294,5 × 2,778 = 818,1 Wasser.
,, ,, ,, 2. ,, 151,5 × 2,778 = 420,8 ,,

Daher 500 — 420,8 = 79,2 Extrakt;
und somit 818,1 freies Wasser;
2,0 Kohlensäure;
79,2 Extrakt;
100,7 Weingeist;
in 1000,0 Bier.

Es ist nun aber noch eine wichtige Correktur vorzunehmen: der Weingeist, auf die oben angegebene Art gefunden, hält immer etwas Wasser zurück, und zwar ist das Verhältniss von absolutem Alkohol und Wasser in demselben veränderlich, je nach dem grösseren oder geringeren Alkoholgehalt des Bieres. Desshalb wurde durch Versuche und Rechnung von *Schaffhäutl* eine Tabelle hergestellt, welche für die jedesmalige Menge des hallymetrisch gefundenen Weingeistes das Verhältniss des absoluten Alkohols darin angiebt.

Im obigen Beispiel haben wir 100,7 Tausendtel wasserhaltigen Weingeist, in diesem ist nach der Tabelle enthalten 55,052 % absoluter Alkohol. Darum ist dieses als der Alkoholgehalt einzuschreiben, und 100,7 — 55,052 = 44,948 wäre dem Wasser eigentlich zuzufügen. Der Gebrauch ist jedoch der, dass man eine besondere Kolonne in jeder tabellarischen Reihe von Bieruntersuchungen für dieses mit Alkohol enger verbundene Wasser aufstellt. Man hätte also:

Freies Wasser.	Weingeist.		Extrakt.	Kohlensäure.
	Wasser.	Alkohol.		
818,1	44,948	55,052	79,2	2,0

Die Tabelle, die das Verhältniss zwischen Alkohol und Wasser aus der hallymetrisch gefundenen Weingeistmenge angiebt, ist folgende:

Weingeist der Salzlösung gegenüber.	Alkoholgehalt corr. n. d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extraktgehalts.	Differenzen.	Weingeist der Salzlösung gegenüber.	Alkoholgehalt corr. n. d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extraktgehalts.	Differenzen.	Weingeist der Salzlösung gegenüber.	Alkoholgehalt corr. n. d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extraktgehalts.	Differenzen.
15	5,34		50	27,61	55	85	46,92	52
16	5,75	41	51	28,17	56	86	47,44	52
17	6,16	41	52	28,73	56	87	47,96	52
18	6,58	42	53	29,28	55	88	48,48	52
19	6,99	41	54	29,84	56	89	49,00	52
20	7,40	41	55	30,40	56	90	49,52	52
21	7,81	41	56	30,95	55	91	50,04	52
22	8,23	42	57	31,56	61	92	50,56	52
23	8,64	41	58	32,17	61	93	51,07	51
24	9,04	40	59	32,78	61	94	51,60	53
25	9,47	54	60	33,39	61	95	52,11	51
26	10,01	54	61	34,00	61	96	52,63	52
27	10,72	71	62	34,61	61	97	53,15	52
28	11,55	83	63	35,21	61	98	53,67	52
29	12,38	83	64	35,82	61	99	54,19	52
30	13,21	83	65	36,43	61	100	54,70	51
31	14,04	83	66	37,04	61	101	55,22	52
32	14,87	83	67	37,58	54	102	55,73	51
33	15,70	83	68	38,10	52	103	56,25	52
34	16,53	83	69	38,62	52	104	56,76	51
35	17,36	83	70	39,14	52	105	57,28	52
36	18,21	84	71	39,66	52	106	57,79	51
37	19,07	86	72	40,17	51	107	58,31	52
38	20,90	83	73	40,69	52	108	58,82	51
39	21,50	60	74	41,21	52	109	59,34	52
40	22,05	55	75	41,73	52	110	59,85	51
41	22,61	56	76	42,25	52	111	60,37	52
42	23,17	56	77	42,77	52	112	60,88	51
43	23,72	55	78	43,29	52	113	61,40	52
44	24,28	56	79	43,81	52	114	61,91	51
45	24,83	55	80	44,33	52	115	62,43	52
46	25,39	56	81	44,85	52	116	62,94	51
47	25,95	56	82	45,37	52	117	63,46	52
48	26,50	55	83	45,88	51	118	63,97	51
49	27,06	56	84	46,40	52	119	64,49	52

Weingeist der Salzlösung gegenüber.	Alkoholgehalt corr. n. d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extraktgehalts.	Differenzen.	Weingeist der Salzlösung gegenüber.	Alkoholgehalt corr. n. d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extraktgehalts.	Differenzen.	Weingeist der Salzlösung gegenüber.	Alkoholgehalt corr. n. d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extraktgehalts.	Differenzen.
120	65,00	51	171	91,10	51	222	118,03	57
121	65,52	52	172	91,61	51	223	118,60	57
122	66,03	51	173	92,12	51	224	119,17	57
123	66,55	52	174	92,63	51	225	119,74	57
124	67,06	51	175	93,14	51	226	120,30	56
125	67,58	52	176	93,66	52	227	120,87	57
126	68,09	51	177	94,17	51	228	121,44	57
127	68,61	52	178	94,68	51	229	122,01	57
128	69,12	51	179	95,19	51	230	122,58	57
129	69,64	52	180	95,70	51	231	123,14	56
130	70,15	51	181	96,21	51	232	123,71	57
131	70,67	52	182	96,72	51	233	124,28	57
132	71,18	51	183	97,24	52	234	124,85	57
133	71,70	52	184	97,75	51	235	125,42	57
134	72,21	51	185	98,26	51	236	125,98	56
135	72,73	52	186	98,77	51	237	126,55	57
136	73,24	51	187	99,28	51	238	127,12	57
137	73,76	52	188	99,79	51	239	127,69	57
138	74,27	51	189	100,30	51	240	128,26	57
139	74,79	52	190	100,82	52	241	128,82	56
140	75,30	51	191	101,33	51	242	129,39	57
141	75,82	51	192	101,84	51	243	129,96	57
142	76,32	50	193	102,35	51	244	130,53	57
143	76,83	52	194	102,86	51	245	131,10	57
144	77,33	50	195	103,37	51	246	131,66	56
145	77,83	50	196	103,89	52	247	132,23	57
146	78,34	51	197	104,40	51	248	132,80	57
147	78,84	50	198	104,91	51	249	133,37	57
148	79,35	51	199	105,42	51	250	133,94	57
149	79,85	50	200	105,93	51	251	134,50	56
150	80,36	51	201	106,44	51	252	135,07	57
151	80,87	51	202	106,95	51	253	135,64	57
152	81,38	51	203	107,47	52	254	136,21	57
153	81,89	51	204	107,98	51	255	136,78	57
154	82,40	51	205	108,49	51	256	137,34	56
155	82,91	51	206	109,00	51	257	137,91	57
156	83,43	52	207	109,51	51	258	138,48	57
157	83,94	51	208	110,08	57	259	139,05	57
158	84,45	51	209	110,65	57	260	139,62	57
159	84,96	51	210	111,22	57	261	140,18	56
160	85,47	51	211	111,78	56	262	140,75	57
161	85,98	51.	212	112,35	57	263	141,32	57
162	86,49	51	213	112,92	57	264	141,89	57
163	87,01	52	214	113,49	57	265	142,46	57
164	87,52	51	215	114,06	57	266	143,02	56
165	88,03	51	216	114,62	56	267	143,59	57
166	88,54	51	217	115,19	57	268	144,16	57
167	89,05	51	218	115,76	57	269	144,73	57
168	89,56	51	219	116,33	57	270	145,30	57
169	90,07	51	220	116,90	57	271	145,86	56
170	90,59	52	221	117,46	56	272	146,43	57

Weingeist der Salzlösung gegenüber.	Alkoholgehalt corr. n. d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extraktgehalts.	Differenzen.	Weingeist der Salzlösung gegenüber.	Alkoholgehalt corr. n. d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extraktgehalts.	Differenzen.	Weingeist der Salzlösung gegenüber.	Alkoholgehalt corr. n. d. Destill. experim. mit Berücksichtig. d. Extraktgehalts.	Differenzen.
273	147,00	57	283	152,68	57	293	158,36	57
274	147,57	57	284	153,25	57	294	158,93	57
275	148,14	57	285	153,82	57	295	159,50	57
276	148,70	56	286	154,38	56	296	160,06	56
277	149,27	57	287	154,95	57	297	160,63	57
278	149,84	57	288	155,52	57	298	161,20	57
279	150,41	57	289	156,09	57	299	161,77	57
280	150,98	57	290	156,66	57	300	162,34	57
281	151,54	56	291	157,22	56			
282	152,11	57	292	157,79	57			

§ 146. **Bierverfälschung und verdorbene Biere.**

Bier, das anfängt sauer zu werden, in welchem also ein Theil des Weingeists zu Essigsäure geworden, röthet gleich anfangs beim Erwärmen, wenn die Kohlensäure entwichen ist, stark das Lacmuspapier; leichte und rasch vergohrene (obergährige) Biere zeigen diess häufig, sie kochen, ohne zu stossen, bleiben in der Hitze ganz klar, trüben sich aber (durch ausgeschiedenen, in der Essigsäure gelöst gewesenen Kleber) beim Zusatz von etwas Aetzkali. Die Gehaltsprobe, die bei normalen Bieren etwas mehr Weingeist als Extrakt liefert, zeigt bei diesem einen geringeren Weingeistgehalt. Auch zeigen solche Biere nie den kleinblasigen, steifen, rahmartigen Schaum, da sie immer kohlensäurearm sein müssen. Die Säurung des Bieres kündigt sich ausserdem durch das Röthlichwerden, und den Geruch und Geschmack deutlich an.

Ist Potasche oder Soda oder doppelt kohlensaures Natron zum Entsäuern des Bieres angewandt worden (ein Mittel, das jedoch nur von kurz dauernder Wirkung ist, da damit der immer fortschreitenden Essigbildung nicht Einhalt gethan wird), so muss sich diese in der Asche des Extraktes finden. Es ist aber, ehe man auf absichtlichen Zusatz schliessen darf, die höchste Vorsicht zu empfehlen, denn eine gewisse Menge kohlensaures Kali muss die Asche des Extraktes, als von der Gerste und dem Hopfen herrührend, enthalten, und zwar hat man nahezu 0,6 Tausendtel in ganz tadelfreiem Bier gefunden. In einem Liter Bier dürfen also 6 Decigramme kohlensaures Alkali enthalten sein, ohne dass man das betrügerischer Absicht zuschreiben dürfte.

Unvollkommen vergährte Biere zeigen einen Ueberschuss von Kleber. Dieser Bestandtheil kann, namentlich wenn er in Essigsäure gelöst darin enthalten sein sollte, dem Bier sehr unangenehme Eigenschaften ertheilen, die, von dem Trinkenden empfunden, es leicht schädli-

cher Zusätze verdächtig machen können. Aber auch dieser Bestandtheil lässt sich ohne besondere Bemühung im Verlauf der Gehaltsprobe finden. Beim Kochen des Bieres nämlich, wie es zur Vertreibung des Alkohol geschehen muss, scheidet sich der Kleber in dicken schleimigen Flocken ab, die sich an die Gefässwände hängen, und das Kochen erfolgt unter starker Schaumbildung und Stossen.

Man will einerseits narkotische Stoffe (Opium, Kokkelskörner, Strychnin, Brechnuss), um die berauschenden Wirkungen des Bieres zu erhöhen, andererseits Bitterstoffe, wie Weidenbitter, Wermuth, Wachholder, Quassia, Enzian, Ingwer, Pikrinsäure, in einigen Bieren entdeckt haben. Schwachen Bieren eine künstliche falsche Stärke zu geben ist immer eine gefährliche Sache, da sie wegen ihrer Armuth an Weingeist allzuleicht sauer werden müssen, und es möchte das desshalb selten vorkommen. Zusatz von Branntwein würde bald durch den Geschmack und bei der Bierprobe sich zeigen. Die nicht dem Hopfen angehörenden Bitterstoffe unterscheiden sich von diesem mehrfach. Der Hopfen liefert nicht nur das Hopfenbitter dem Biere, sondern auch den Wohlgeruch des Hopfenöls. Wird eingekochtes Bier mit Kochsalz versetzt, so tritt der eigentliche Geruch desselben sehr charakteristisch hervor und nicht hineingehörige Beimengungen sind ziemlich leicht zu entdecken. Ohne in diese Dinge weiter eingehn zu wollen, zu deren Aufsuchung weitere Kenntnisse und Hülfsmittel, als sie bei Technikern durchschnittlich vorausgesetzt werden können, nöthig sind, bemerken wir, dass ein deutliches Erkennen dieser Stoffe, oder gar ein Ausscheiden in Substanz, in den meisten Fällen auf grosse Schwierigkeiten stösst. Man hat indessen für einige, deren Vorhandensein im Biere man nachgewiesen haben will, ziemlich zuverlässige Reaktionen. Salicin (Weidenbitter) z. B. soll man in Substanz krystallisirt darstellen können, auch färbt es in kleiner Menge die konzentrirte Schwefelsäure stark roth, so dass ein weingeistiger Auszug trocknen Bierextraktes leicht diese Reaktion hervorbringen wird; narkotische Stoffe würden sich auch im alkoholischen Auszug des Extraktes finden, und für deren Erkennung am besten die Methode anwendbar sein, einen Tropfen davon einem Kaninchen in das eine Auge zu bringen, wodurch die Pupille sich stark erweitert zeigen soll.

Hoffmann und *Graham* in London haben Bier untersucht, das eines Zusatzes von Strychnin verdächtig war. Sie überzeugten sich dass 1 Gran Strychnin, einer Gallone ($4\frac{1}{2}$ Liter) Bier zugesetzt, sich noch deutlich nachweisen lasse durch Schütteln des Bieres mit 2 Unzen Thierkohle, Filtriren, Kochen der Kohle mit 8 Unzen Alkohol, unter Ersetzen der verdunsteten Alkoholmenge, Filtriren, Abdestilliren des Alkohol, Versetzen des Rückstandes mit etwas Kalilauge, Schütteln mit Aether und Verdunsten der Aetherlösung auf einem Uhrglas, Zusatz eines

Tropfens konzentrirter Schwefelsäure und Einschieben eines Stückchens chromsauren Kalis oder rothen Cyaneisenkaliums, wodurch eine violette Färbung von dem Krystall sich über die Flüssigkeit verbreitet. In vorkommenden Fällen kann diese Methode als sicherste Richtschnur zur Auffindung des genannten narkotischen Stoffes gelten, und sie macht wahrscheinlich, dass andere ähnliche Stoffe durch Kohle abscheidbar sind.

Pikrinsäure, die man anstatt des Hopfens empfiehlt, kann nachgewiesen werden durch Fällen mit Bleizuckerlösung. Es soll hiedurch das Bier, wenn es rein ist, entfärbt werden (?) und den bittern Geschmack ganz verlieren, während Pikrinsäure sich nicht auf diese Weise ausfällen lasse. Auch soll nach *Pohl* weisse Schafwolle, die man mit pikrinsäurehaltigem Biere kocht, gelb gefärbt werden.

Um dem Biere Farbe zu geben, wird zuweilen Lakritzensaft, gebrannte Cichorie, Caramel, gebrannter Syrup zugesetzt. Der holländische Syrup dient ferner, um einen Theil des Malzextraktes zu ersetzen, da er bei der Gährung Kohlensäure und Weingeist liefert. Alle diese Zusätze geben sich zwar in der Regel durch den Geschmack zu erkennen, durch chemische Mittel sind sie nicht leicht sicher nachweisbar. In Bier, das mit Syrup gebraut worden, wird das Verhältniss von Alkohol und Extrakt in so fern geändert sein, als erstrer gegenüber letzterm viel reichlicher darin enthalten sein muss. Es wird ferner der Aschenrückstand des Extraktes ärmer sein an phosphorsauren Salzen.

Nicht absichtlich, aber als Verunreinigung von den Gefässen herrührend, kann Kupfer oder Blei im Bier enthalten sein. Man findet sie durch Eindampfen etwas grössrer Biermengen, Einäschern des Extraktes, Behandeln der Asche mit verdünnter Salpetersäure in der Wärme, Verdampfen der Säure, Aufnehmen des Rückstandes in Wasser unter Zusatz eines Tropfens Salzsäure, und Versetzen mit Schwefelwasserstoff (siehe übrigens Kap. III).

XXVII. Kapitel.

Wein.

§ 147. Wie beim Biere, so kann auch eine Weinuntersuchung einen doppelten Zweck haben: 1) man will den Gehalt des Weines kennen, 2) Aufschluss erhalten über künstliche Zuthaten. Viel häufiger, wenig-

stens bei einigen (namentlich rothen) Sorten, findet am Wein Verfälschung statt, als es beim Bier geschehen möchte, und der Chemiker findet sich hier in einer ähnlichen Lage, wie dort, zu gestehen, dass einige der vorkommenden Zusätze nicht leicht mit Sicherheit nachweisbar sind, zumal da über die künstliche Vermehrung derjenigen Stoffe, die sich im natürlichen Wein finden (Alkohol z. B.), nicht ähnliche Aufschlüsse durch die Gehaltsproben geliefert werden, wie beim Bier, wo ein gewisses normales Gleichgewichtsverhältniss unter den wesentlichen Bestandtheilen stattfindet.

Was die Güte, den Werth des Weines ausmache, darüber ist man noch nicht einig geworden. Gewiss ist, dass weder der alkoholreichste, noch der zuckerreichste, noch der säureärmste Wein als der beste, preiswürdigste gilt. Auch hat es sich nicht bestätigt, dass die Extraktmenge den Werth bestimme. Nach *Fischer* gäbe aber der Bruch, dessen Zähler den Säuregehalt, dessen Nenner den Zuckergehalt des Mostes (im Verhältniss zum Alkoholgehalt des gegohrenen Weines stehend) angiebt, einen ungefähren Maassstab für die Güte des Weines, in dem Sinne nämlich, dass dem kleinern Bruch (dem sogen. Säurekoeffizient) der werthvollere Wein entspricht. Dabei aber ist noch Alter, Bouquet u. s. w. ganz ausser Acht gelassen, so dass wir in dieser Beziehung dennoch den Geschmack als obersten Richter anzusehen haben werden.

Unter Gehalt des Weines kann man verstehen alle Bestandtheile, die auf sein Ansehen, Haltbarkeit und Geschmack entschiedenen Einfluss haben. Wie beim Bier gehört dahin 1) der Alkohol, 2) das Extrakt. Diess aber ist beim Wein so sehr von wechselnder Beschaffenheit, dass man mit der Kenntniss der Menge desselben noch zu wenig weiss, sondern wenigstens den Antheil der Säure und des Zuckers darin kennen sollte. Das Extrakt des Weines enthält: *a*) unzersetzten Zucker, *b*) gummiartige und eiweissartige Körper, *c*) Weinsäure, oft zum Theil frei und immer an Kali und Kalkerde gebunden und etwas Aepfelsäure (Citronensäure?), *d*) Extraktivstoff, wohin der Farbstoff des Weines und Gerbstoff zu rechnen ist, *e*) andere Salze, die genauer zu kennen oft von Wichtigkeit ist. Ausserdem enthält der Wein oft noch flüchtige Stoffe, wie Essigsäure, Kohlensäure, Aetherarten, letztre die sogenannte Blume ausmachend.

Die Untersuchung auf diese Faktoren des Gehaltes, insofern es sich zunächst nur um Weingeist- und Extraktmenge handelt, kann vorgenommen werden auf eine der Arten, die bei der Gehaltsprüfung des Bieres angegeben sind; am besten durch Destillation, Auffangen des Destillates, und Bestimmen seines Volums und spezifischen Gewichtes, wobei indess vorher zu prüfen, ob es nicht Essigsäure enthält, welche wegen Veränderung des spez. Gewichtes Täuschungen veranlassen kann,

in welchem Fall nach Zusatz von kohlensaurem Natron zu Sättigung der Säure nochmals destillirt werden muss. Bei Untersuchung des Bieres ist Näheres über die Weingeistbestimmung durch Destillation gesagt, worauf hier füglich verwiesen werden kann. Ausser der Destillation könnte aber auch die saccharometrische oder hallymetrische Probe, wie sie bei Bieruntersuchungen gebräuchlich sind, angewandt werden, und *Mulder* empfiehlt erstre als ganz zweckmässig.

Ein bei französischen Zollbehörden eingeführtes Verfahren von *Salleron* besteht darin: den Weingeist in einer geeigneten Destillationsvorrichtung von einem genau gemessnen Weinvolum bis auf $^1/_3$ Rückstand abzudestilliren, das Destillat bis auf das ursprüngliche Volum zu verdünnen, dann unter Zuzug eines genauen Thermometers das spez. Gewicht desselben zu bestimmen. Man erspart sich hiebei freilich die Rechnung, um aus der in dem Destillat gefundnen Weingeistmenge auf den Gehalt des Weines an Alkohol zu schliessen, allein die Verdünnung mit Wasser hat doch das Ueble, dass der dadurch geringer werdende Unterschied der spez. Gewichte zwischen Wasser und diesem sehr verdünnten Destillat Fehler veranlassen kann.

Gilt es, im Extrakt die Säure zu bestimmen, so fragt es sich, ob diese zum Theil frei in dem Weine enthalten ist, oder ob dieselbe ganz an Basen (hauptsächlich an Kali als Weinstein = doppelt weinsaures Kali) gebunden sich vorfindet.

Um die freie Weinsäure zu bestimmen, kann man einer abgewognen Quantität des Weines (200—300 Gramm) eine konzentrirte Lösung einfach weinsauren Kalis (in den Apotheken als Kali tartaricum vorfindlich) im Ueberschuss zusetzen, wodurch sich die Weinsäure mit geringem Verlust als Weinstein bald am Boden des Gefässes ausscheidet, und gesammelt und gewogen werden kann. 100 Theile Weinstein enthalten 70 Theile Weinsäure, wovon die Hälfte, also 35 Theile, aus dem Weine, die andere aus dem einfach weinsauren Kali herkommt. Andere Säuren, Citronsäure, Aepfelsäure und Essigsäure, haben bei diesem Versuch den Einfluss, das Resultat zu vergrössern, was jedoch bei dem überwiegenden Weinsäuregehalt nicht bedeutend ist. Indessen kann diese Bestimmung doch nicht zu den exakten gezählt werden.

Auch die acidimetrische Methode kann dienen, den Säuregehalt des Weines zu bestimmen, es ist hierüber in Kapitel VI das Nöthige bemerkt. Man findet nach jener Vorschrift alle Weinsäure mit Ausnahme derjenigen Menge, die mit dem im Wein befindlichen Kali einfach weinsaures Kali bildet.

Es ist jedoch hier zu bemerken, dass der Farbstoff des Weines die Beobachtung der Farbenänderung der Lacmustinktur sehr erschwert,

wo nicht unmöglich macht (rothe Weine gehen durch Alkalizusatz in Grün über); man bedient sich desshalb besser des modifizirten Verfahrens mit kohlensaurem Baryt, das in Kap. VI, § 38 für gefärbte Essige in Vorschlag gebracht ist, und welches a. a. O. genau genug beschrieben ist, als dass wir es hier zu wiederholen nöthig fänden.

Wenn Vermuthung vorliegt, der zu prüfende Wein enthalte freie Essigsäure, so ist das Destillat von einer gewissen Portion zu prüfen; dasselbe ist zwar immer etwas sauer, vergleichende Versuche zeigen aber bald, ob die Essigsäuremenge nicht zu gross ist. Es kann die Essigsäure des Destillates acidimetrisch untersucht werden, oder es wird ein Theil des Weines mit kohlensaurem Natron acidimetrisch geprüft und eine andere Menge desselben abgedampft, so dass die Essigsäure sich verflüchtigt, und der Rückstand (Weinstein, Weinsäure und gewöhnlich etwas Aepfelsäure enthaltend) ebenfalls auf den Säuregehalt durch die acidimetrische Probe untersucht. Im letztern Falle wird natürlicherweise ein geringerer Säuregehalt gefunden. Der Unterschied der beiden Resultate kommt auf die Essigsäure. Diese beiden Bestimmungen lassen sich mit kohlensaurem Baryt ausführen.

Es ist bei der Prüfung auf Essigsäuregehalt des Weins nicht zu übersehen, dass oft kohlensaures Kali oder Natron angewendet wird, um die Säure abzustumpfen. Bei dem Abdampfen des Weins aber, insofern er noch freie Weinsäure oder nur doppeltweinsaures Kali enthält, verflüchtigt sich die Essigsäure und findet sich, falls man eine Destillation vornahm, im Destillat. Ist das Extrakt sauer, so enthält es keine essigsauren Salze, und deren Nachsuchung darin ist unnöthig.

Um den Weinstein, der im Wein enthalten, zu bestimmen, dampft man 100—200 Gramm ($^1/_{10}$—$^2/_{10}$ Liter) ab, bis das Extrakt beinahe honigartig geworden, und giesst zu demselben Weingeist von 82 % (0,858 spez. Gew.), rührt stark um und bringt auf ein kleines Papierfilter. Man wascht mit Weingeist nach, bis er fast farblos abläuft, trocknet das Filter und verbrennt es sammt dem Inhalt in einem Platin- oder Porzellantiegel, den kohligen Rückstand zieht man mit heissem Wasser aus. Es wird dadurch wesentlich kohlensaures Kali, von der Zerstörung des doppeltweinsauren Kali übrig bleibend, aufgelöst. Den Gehalt der Flüssigkeit an kohlensaurem Kali bestimmt man, wie bei der Alkalimetrie (Kap. VII) angegeben, und berechnet aus dem gefundenen Kali den Weinstein. Jeder Gewichtstheil Kali entspricht ganz nahe 4 Gewichtstheilen Weinstein.

Der noch unzersetzte Zucker eines Weines, der sich im Extrakt finden muss, lässt sich durch Zusatz von gut ausgewaschener Bierhefe zu dem mit Wasser verdünnten Extrakt, Stehenlassen in einem Raume, der die Gährungstemperatur hat, Destillation nach erfolgter

Gährung und Auffangen des Weingeistes bestimmen Das Destillat wird auf seinen Weingeistgehalt aräometrisch geprüft, der Gehalt desselben an absolutem Alkohol in der Tabelle gesucht und aus der Menge des gebildeten absoluten Alkohols die im Extrakt enthaltene Zuckermenge berechnet. 59 Theile absoluten Alkohols entsprechen 100 Theilen wasserfreien Traubenzuckers, also $^3/_5$ vom Zuckergehalt ist Alkohol.

Zu dem Versuch der Zuckerbestimmung ist es gut, nicht zu wenig Wein zu nehmen (etwa 1 Liter). Ein anderes mehr förderndes Verfahren den Zucker zu bestimmen ist in Kap. XXX bei der Gehaltsbestimmung der Zuckerlösungen angegeben. Wir verweisen dorthin, um Wiederholungen zu vermeiden. Hier soll aber nur kurz bemerkt werden, dass ein Einwurf, den man gegen jene Methode — der Zuckerbestimmung durch die reduzirende Wirkung, die er auf Kupferlösung ausübt — gemacht hat: andre Weinbestandtheile wirkten ähnlich wie Zucker und störten das Resultat, wenig begründet ist.

Die Entscheidung, ob der gefundne Zucker- oder Alkoholgehalt dem Weine sämmtlich natürlich zukomme, oder theilweise durch Zusatz bewirkt worden, ist nicht aus einem gewissen durchschnittlichen Gleichgewichtsverhalten wie beim Bier (dort nur für den Weingeist) zu erschliessen, da der Gehalt dieser Substanzen in den verschiedenen Weinen zwischen sehr weiten Gränzen schwankt. Das beste Mittel der Controle möchte die Prüfung eines ächten Weines von gleicher Abstammung und gleichem Jahrgang liefern.

§ 148. Verfälschungen des Weines.

Der Farbstoff rother Weine wird häufig nachgemacht oder verstärkt; dazu dienen die verschiedensten färbenden Pflanzensubstanzen. Die Bemühungen, Verfälschungen der Art zu erkennen, hatten namentlich darum bis jetzt einen unzulänglichen Erfolg, weil, wie man mit Sicherheit weiss, der rothe Färbstoff des Weines selbst je nach Alter und mit der Veränderung der übrigen Weinbestandtheile sich ändert, und somit die chemischen Reaktionen, die er zeigt, etwas schwankend sind.

Im Nachfolgenden ist das Wichtigste zusammengestellt, was über diese Frage von verschiednen Chemikern gefunden wurde.

Filhol gab ein Verfahren an, das aber nicht über die Art des künstlichen Färbemittels Aufschluss giebt; es besteht darin, den Wein mit Ammoniak, bis er darnach riecht, zu versetzen, und dann Schwefelwasserstoffammoniak zuzusetzen und zu filtriren. Aller ächte Wein läuft mit grüner, jeder künstlich gefärbte mit blauer, rother oder violetter Farbe durch.

Nees von Esenbeck versetzt den zu prüfenden Wein mit einem gleichen Volum einer Alaunlösung aus 1 Alaun in 11 Wasser, sodann

mit einer Lösung von kohlensaurem Kali, jedoch nicht bis zur vollständigen Fällung der Thonerde und des Farbstoffs. Den Niederschlag sammelt er und vergleicht ihn mit dem aus ächtem Rothwein erst nach 12—24 Stunden.

Der erhaltene Niederschlag mit ächtem Rothwein ist schmutziggrau, schwach ins Rothe ziehend, Ueberschuss von Kali macht ihn aschgrau und zuletzt löst er sich mit brauner Farbe.

Orfila giebt folgende Reaktionen an:

	Alaunlösung	Salpetersaures Zinnoxydul	Zinnchlorid
Bordeaux	dunkelbronzefarben	schmutzigblau	dunkelblau
Burgunder	ebenso	ebenso	dunkelgrüngrau
Wein mit Heidelbeeren	dunkelolivegrün	grau	grün
Cornelkirsche	dunkelgrün	grau	graubraun
Attichbeeren	hellolivegrün	graugrün	flaschengrün
Campecheholz	sehr dunkel und Niederschlag	violett	dunkelbraun
Fernambuk	violettroth	ebenso	dunkelbraunroth
Lacmus	blauroth	hellblau	dunkelblau.

Jacob bedient sich zweier Reagentien gleichzeitig. Das eine ist schwefelsaure Thonerde und darauf kohlensaures Ammoniak, das andre Bleiessig. Die Zusammenstellung der Farbenniederschläge nach *Nees von Esenbeck*, dessen Reagens mit dem ersten von *Jacob* ziemlich gleichbedeutend ist, ist folgende:

Nees von Esenbeck.	*Jacob.*		
Alaun und kohlens. Kali	Schwefelsaure Alaunerde und kohlensaures Ammoniak	Bleiessig	
schmutziggrau ins Röthliche	gräulich	blaugrau	ächter Rothwein
rosenroth	rosenroth	weinroth	Fernambuk
grauviolett	dunkelviolett	blau	Blauholz
schön violett			Kirschen
violett, durch Kaliüberschuss blaugrau	hellviolett	blaugrau	Attichbeeren
blaugrau, bei Kaliüberschuss unverändert			Heidelbeeren
graubraun, durch Uebersch. schwarzgrau werdend	blaugrau	schmutziggrau	Klatschrosen
	bläulichgrau	schmutziggrün	Fliederbeeren
	hellgrün	schmutziggrün	Ligusterbeeren
	rosenroth	bläulichgrau	Lacmus oder Tournesol.

Battiliat setzt dem Rothwein Ammoniak zu, der Farbstoff wird dadurch braun und nicht wiederhergestellt auf Weinsäurezusatz, wenn der Wein ächt war, während alle künstlichen Farbstoffe wiederhergestellt werden sollen.

Nach *Müller* soll pikrinsaures Kali im ächten Rothwein Trübung und schmutziggelbbraune Farbe, in dem mit Malvenblumen gefärbten karmoisinrothe Farbe ohne alle Trübung bewirken.

Auf eine auffallende Verfälschung macht *Lasaigne* aufmerksam, der uns berichtet, dass in Frankreich rothe Weine zuweilen mit 2—3 Tausendtheilen Schwefelsäure versetzt werden. Man soll ein weisses Papier zur Hälfte in solchen Wein eintauchen und es scharf trocknen, wobei an den mit Wein benetzt gewesenen Stellen früher Bräunung (Verkohlung) durch die Schwefelsäure eintritt, als an den andern. (Barytsalze sind nicht gut anwendbar, weil der Wein auch im natürlichen Zustand etwas schwefelsaure Salze enthält; indess giebt die Stärke des Barytniederschlags immerhin einigen Aufschluss.)

Freie Schwefelsäure muss sich beim Abdampfen des Weines auf dem Wasserbade, oder überhaupt bei einer Temperatur, die 100° C. nicht übersteigt, zu erkennen geben, da unter diesen Umständen Zucker und andre Extraktivmaterien verkohlt werden.

Alaun, der namentlich Rothweinen zugesetzt werden soll, ist im Aschenrückstand des Extrakts zu suchen. Die Einäscherung hat bei hinreichendem Luftzutritt zu geschehn, damit die schwefelsauren Salze nicht zu Schwefelmetallen reduzirt werden. Die Nachweisung des Alauns muss sich besonders auf die Alaunerde richten, da Schwefelsäure und Kali im Weine selbst enthalten sind. Man versetzt den Wein mit Bleizuckerlösung, wodurch Schwefelsäure, Phosphorsäure, Farbstoffe, Weinsäure etc. gefällt werden, filtrirt, leitet in das Filtrat Schwefelwasserstoff, um überflüssiges Blei wegzuschaffen, kocht, filtrirt, und fällt nun im Filtrat die Thonerde mit Ammoniak.

Rothwein, dem auch nur $^1/_{2000}$tel Alaun zugesetzt worden, soll nach *Lasaigne* beim Kochen einen Lack absetzen, was bei alaunfreiem Weine nicht der Fall ist.

Ob Traubenwein mit Aepfelwein versetzt sei, lässt sich aus der Bestimmung des Weinsteingehaltes (der im Aepfelwein fehlt) und aus der dem Aepfelwein angehörigen grössern Menge von Gerbstoff — nach *Winkler* schliessen. Dass aber der Weinsteingehalt durch Zusätze vermehrt sein kann, ist nicht zu übersehen, so wie dass der Gerbstoffgehalt einiger Traubenweine ebenfalls ziemlich gross ist.

Zu Weinverfälschungen sind natürlich auch zu rechnen die häufigen Zusätze von Wasser, oder Weingeist, oder beiden zugleich, ebenso Zuckerzusatz. Man kann, wie wir gesehen haben, deren Menge bestimmen, allein nicht mit Sicherheit angeben, ob sie dem Wein von Natur zukommen, oder nicht.

Weine aus Rosinen und Korinthen gemacht, oder gar noch ganz künstlich zusammengesetzte aus Weingeist, Wasser, Weinstein, Farbstoff u. s. w., werden sich, wenn nicht besondere Indizien hinzutreten, der Forschung immer bis auf einen gewissen Grad entziehen können,

so dass man nicht im Stande sein wird, mit Sicherheit zu sagen, ob sie ein reiner gegohrener Traubensaft, oder eine Mischung der Bestandtheile gegohrener Fruchtsäfte seien.

An das Obige schliessen sich die Erfahrungen, die man für Prüfung einer sehr häufig verfälscht vorkommenden Weinsorte — des Malaga — gemacht hat, an. Sein spez. Gewicht soll zwischen 1,050 und 1,070 fallen. Beim Abdampfen soll er nicht weniger als 17 % Extrakt hinterlassen (oft beträgt diess mehr). Auch in kleinen Resten aufbewahrt darf er in 2—3 Wochen nicht kahnig werden und keinen Bodensatz zeigen. Das Extrakt soll sich in Wasser und Weingeist klar lösen, angenehm süsssäuerlich nach Pflaumenlatwerge schmecke Der Geruch des Malaga muss angenehm süsslich sein. Mit Ammoniak giebt Malaga in kurzer Zeit einen krystallinischen Niederschlag von phosphorsaurer Ammoniakbittererde.

XXVIII. Kapitel.

Weingeist und Branntweine.

§ 149. Die Weingeistsorten des Handels sind, wenn wir vorläufig von solchen Gemengtheilen absehen, die sich nur in geringrer Menge darin finden, als Mischungen von absolutem Alkohol mit Wasser anzusehen. Unter Gehalt des Weingeists versteht man die in einem gewissen Maass (oder Gewicht) desselben enthaltene Weingeistmenge. Chemische Prüfungsmittel zu Gehaltsbestimmungen sind technisch nicht in Anwendung, es werden vielmehr einige mit dem Mischungsverhältniss sich ändernde physikalische Eigenschaften benützt, um auf die Zusammensetzung der Mischungen zu schliessen. Unter den physikalischen Eigenschaften dienen zu diesem Zwecke vornehmlich: 1) der Siedepunkt; 2) die Ausdehnung, die die Flüssigkeit durch Erwärmung, jedoch nicht bis zum Siedepunkt, erfährt; 3) die Spannkraft des Dampfes; 4) das spezifische Gewicht.

Der Siedepunkt wurde von *Gröning* besonders benützt, allein seine Bestimmung gewährt nicht sehr genaue Schlüsse auf den Alkoholgehalt, weil die Siedetemperatur während des Kochens sich immer ändert. Unbequemlichkeiten anderer Art sind mit diesem Verfahren noch verbunden, wie dass man eine gewisse, nicht ganz unbedeutende Quantität zu dem Versuch braucht, und dass der Versuch Zeit in Anspruch nimmt etc.

In der Absicht, den Weingeistgehalt solcher Flüssigkeiten rasch zu bestimmen, worin er wegen Beimengungen anderer Körper durch das Aräometer unmittelbar nicht bestimmt werden kann, suchten verschiedene Experimentatoren, von *Brossard-Vidal Conaty, Ure,* zuletzt *Pohl,* einem eignen Apparat, auf diese Methode gegründet, Eingang zu verschaffen, dem sogenannten Ebullioskop, oder, wie *Pohl* ihn nennt, thermo-aräometrischen Apparat.

Alle diese Apparate bestehen in Kochgefässen mit eintauchendem Thermometer, auf dessen Skale gewöhnlich nicht die Temperaturen, sondern die dem Quecksilberstande entsprechenden Prozentgehalte der Flüssigkeit aufgezeichnet sind.

Die Genauigkeit der Resultate, die sie liefern, steht keineswegs im Verhältniss zu den Anschaffungskosten des Apparates und der Dauer und Sorgfalt der Arbeit, die eine Bestimmung erfordert. Es kann der Fall vorkommen, dass man sich der Anzeigen der Siedepunkte zur Bestimmung des Alkoholgehaltes einer gegohrnen Flüssigkeit bedienen will, wesshalb hier die Tabellen, die *Gröning* und *Pohl* auf Grundlage ihrer Versuche entworfen haben, folgen. Die von *Gröning* bezieht sich auf einen Barometerstand von 28″ Par., die von *Pohl* auf den von 760^{mm}.

Siedepunkt nach *Gröning*	Alkoholgehalt in Volumsprozenten der siedenden	der übergehenden Flüssigkeit	Alkoholgehalt in Gewichtsprozenten nach *Pohl*	Siedepunkt nach *Pohl*
77°25 C.	92	93		
77,50	90	92		
77,81	85	91,5		
78,15	80	90,5		
78,75	75	90		
79,50	70	89		
80,00	65	87		
81,25	50	85		
82,50	40	82		
83,75	35	80		
85,00	20	78	12	90,25
86,25	25	76	11	90,80
87,50	20	71	10	91,38
88,75	18	68	9	92,00
90,00	15	66	8	92,66
91,25	12	61	7	93,39
92,50	10	55	6	94,16
93,75	7	50	5	94,96
95,00	5	42	4	95,84
96,25	3	36	3	96,78
97,50	2	28	2	97,74
98,75	1	13	1	98,70
100,00	0	0	0	99,90

Die ungleiche Ausdehnung, welche Alkohol und Wasser bei gleicher Erwärmung erleiden, wurde von *Silbermann* und *Makins* zur Gehaltsbestimmung von Mischungen der beiden benützt. Das Instrument, welches *Silbermann* construirte, heisst Dilatometer. Es ist eine kalibrirte Pipette, an der oben eine Vorrichtung angebracht ist, um die Luft aus der Flüssigkeit durch einen Kolben auszupumpen, während das untre Ende fest durch einen Kork verschlossen werden kann. Die Flüssigkeit wird bis zu einer gewissen Marke eingefüllt. Das Instrument ist auf einem Metallblech befestigt, auf welchem zugleich ein genaues Quecksilberthermometer angebracht ist. Der Flüssigkeitsspiegel der von Luft befreiten Mischung wird bei 25 und bei 50^0 C. beobachtet. Salze oder Zucker, die sich in den weingeistigen Flüssigkeiten etwa finden, sollen keinen Einfluss auf das Ausdehnungsverhältniss derselben üben.

Da sich das Wasser von $0—50^0$ C. erwärmt auf $\frac{1011}{1000}$, der Alkohol aber auf $\frac{1057}{1000}$ ausdehnt, mögen bei nicht zu wenig Flüssigkeit und nicht zu weiter Steigröhre, an der die Skale anliegt, für Mischungen schon hinlänglich deutliche Unterschiede bemerkbar sein, allein die Füllung des Instrumentes, die Nothwendigkeit alle Luft aus der Flüssigkeit zu entfernen, und die Sorgfalt, mit der der rechte Temperaturgrad erreicht werden muss, sind begreifliche Erschwerungen für den technischen Gebrauch des wissenschaftlich ganz interessanten Prinzips.

Die Spannkraft des Dampfes alkoholischer Flüssigkeiten wurde von *Plüker* zu deren Gehaltsbestimmung zu Nutz gezogen. Ein Instrument, mittelst dessen ohne zu grosse Subtilität die Spannkraft zum genannten Zwecke bestimmt werden kann, ist das Vaporimeter von *Geissler*. Das Prinzip, die Spannkraft zur Gehaltsbestimmung zu benützen, ist nur unter gewissen Einschränkungen brauchbar. Salze z. B. erhöhen die Spannkraft der Dämpfe von einer gewissen Temperatur, gegenüber solchen Dämpfen, die aus reinem Weingeist erzeugt werden. Zucker soll dagegen ohne Einfluss sein. Es scheint aber ferner das Verhältniss des Dampfraumes zu dem von der Flüssigkeit ausgefüllten Raume (bei Mischungen) von einigem Einfluss zu sein, während diess bekanntlich bei einfachen Substanzen, Wasser z. B., nicht der Fall ist. Daraus ergiebt sich, dass die für das *Geissler*'sche Vaporimeter berechneten Angaben nicht für Instrumente tauglich sein würden, an welchen andre Dimensionen eingehalten sind.

Das Instrument Fig. 59 besteht aus dem mit der Mündung nach unten gekehrten Fläschchen *O*, in das die zweischenklige Röhre *B* luftdicht eingeschliffen ist, einem Wasserkesselchen *A* mit einer Spirituslampe und einem doppelten Zylinder *D* der *O* umgiebt und durch wel-

chen die Dämpfe von *A* so aufsteigen, dass sie aufwärts den Weg durch den innern Zylinder nehmen, an dessen oberem Theil durch die Oeffnungen an der Seite austreten und im äussern Zylinder abwärts bis zur Röhre *c* sich bewegen, aus welcher sie entweichen. Der längere Schenkel von *B* ist auf ein vertikales Blech, worauf die Skale angebracht ist, befestigt. Zur Vornahme eines Versuchs wird *O* und *B* nach der Entfernung des Zylinder *D* zusammen herausgenommen und umgekehrt, so dass die Oeffnung von *O* nach oben kommt. Es wird nun *B* aus *O* abgenommen, *O* bis *a* mit Quecksilber und von *a* bis *b* mit der weingeistigen Flüssigkeit gefüllt. Dann wird *B* wieder aufgesetzt, das Ganze gekehrt und wieder auf *A* befestigt, was mittels einer Hülse *cc* geschieht. In dieser Lage ist die Flüssigkeit über das Quecksilber in *O* gestiegen und letztres befindet sich in der Umbiegung der Röhre *B*. Der Zylinder *D* wird aufgesetzt, das Wasser in *A* durch Anzünden der Lampe bis zum Kochen erhitzt und nun einerseits die Temperatur an dem in den obersten Theil von *D* eingestellten Thermometer und anderseits der Quecksilberstand in dem längern Schenkel von *B* an der Skale beobachtet. Die Skale ist so eingetheilt, dass deren unterster Punkt reinem Wasser, der oberste absolutem Alkohol entspricht, der Zwischenraum ist in 1000 Theile getheilt, die Angaben der einzelnen Grade beziehen sich also auf Zehntelprozente Alkoholgehalt. Bei Versuchen mit Flüssigkeiten, die freie Kohlensäure enthalten,

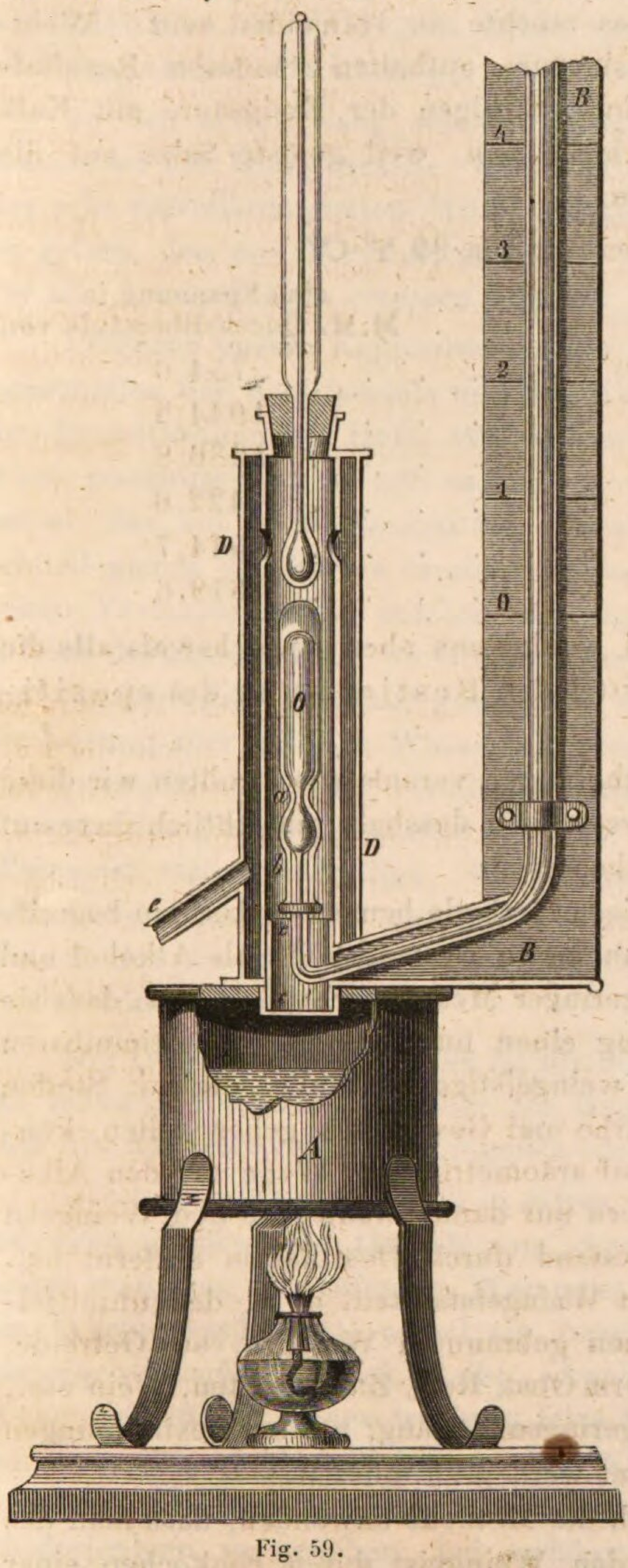


Fig. 59.

wird nöthig diese zu binden und niederzuschlagen, was durch Einstreuen von ein wenig pulverigem gebranntem Kalk, Schütteln und rasches Filtriren geschieht. Kalküberschuss möchte zu vermeiden sein. Weingeistige Flüssigkeiten, die Essigsäure enthalten, müssen Resultate geben, die nicht ganz genau sind; Sättigen der Essigsäure mit Kalk möchte auch nicht ganz zureichend sein, weil gelöste Salze auf die Spannkräfte der Dämpfe influiren.

Plüker fand bei einer Temperatur von 99,8^0 C.:

Gewichtsprozent Alkohol		eine Spannung in M.M. Quecksilbersäule von
0,00	(also Wasser)	754,6
9,87		1044,5
25,08		1286,8
42,84		1422,6
64,08		1544,7
100,00		1679,6

Leichter zu handhaben und wenigstens eben so sicher als alle die genannten Verfahren ist das Mittel der Bestimmung des spezifischen Gewichtes.

Es würde allzuviele Wiederholungen veranlassen, wollten wir diese Methode hier abhandeln. Wir verweisen desshalb hinsichtlich ihrer auf den Anhang »Aräometrische Methoden«.

Es sei hier nur Das über diese Methode bemerkt, dass sie begreiflich nur dann tauglich ist, wenn andre Bestandtheile als Alkohol und Wasser nicht oder nur in so geringer Menge vorhanden sind, dass sie auf die Dichtigkeit der Mischung einen nur kleinen, unbestimmbaren Einfluss üben. Liqueure oder weingeistige Getränke, die mit Stoffen stark versetzt sind, die ihnen Farbe und Geschmack geben sollen, können desshalb nicht unmittelbar auf aräometrischem Wege auf den Alkoholgehalt geprüft werden, sondern nur dann, wenn man den Weingeist von dem nicht flüchtigen Rückstand durch Destillation entfernt hat. In den nicht zusammengesetzten Weingeistsorten, d. h. den unmittelbar durch Destillation gewonnenen gebrannten Wassern, aus Getreide, Korn, Zwetschen, Kirschen, anderm Obst, Reis, Zuckersäften, Wein etc., sind die Beimengungen von zu geringem Belang, um bei Bestimmungen des spezifischen Gewichts beachtet werden zu müssen.

Für Liqueure lässt sich auch die Methode anwenden, dass man das spez. Gewicht bestimmt, dann den Weingeist durch Einkochen einer gewognen Menge des süssen Getränkes bis auf $^1/_3$ entfernt, mit Wasser das ursprüngliche Gewicht herstellt und nun wieder das spez. Gewicht bestimmt. Aus dem Verhältniss (s. Bieruntersuchung, chemische Methode § 143) der beiden gefundnen spez. Gewichte lässt sich der Weingeistgehalt berechnen.

§ 150. Ausser der Gehaltsbestimmung kommen bei Weingeist- und Branntweinuntersuchungen noch andre Fragen in Betracht: die nach absichtlichen, zufälligen oder von der Darstellungsweise abhängenden Beimengungen.

In den ersten Rang solcher Beimengungen gehört das Fuselöl. Dieses ist die Hauptursache, dass Korn- oder Kartoffelweingeist, trotz der sehr vervollkommneten Mittel sie zu reinigen und ihnen »bon gout« zu geben, den aus Wein dargestellten (französischen) Weingeist nicht für alle Anwendungen ersetzen können.

Obgleich unsere Kenntniss von der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Kornfuselöls und des Kartoffelfuselöls (das sich auch in den Branntweinen aus Hefe, Weintrester, Melasse findet) ziemlich vorwärts geschritten ist, so hält es doch schwer, ein chemisches Prüfungsmittel, das auf kleine Quantitäten einer Weingeistsorte anwendbar und schnell genug den Zweck erreichte, anzugeben. Unter den vorgeschlagenen Verfahrungsarten möchte diejenige die beste sein, nach welcher 4 Loth des Branntweins (60 Gramm ungefähr) mit 6 Gran (etwa 40 Centigrammen) festen Aetzkalis geschüttelt werden, bis das Kali gelöst ist, die Lösung aber auf dem Wasserbad verdunstet und der Rückstand mit gleichviel Schwefelsäure vermischt wird. Das Kali bindet gewissermaassen das Fuselöl, während der den Geruch desselben verdeckende Weingeist sich verflüchtigt; im Rückstand wird das Oel durch den Schwefelsäurezusatz frei und durch seinen Geruch leicht erkannt. Der Geruch des Kartoffelbranntweins tritt viel stärker auf, als der des Getreidebranntweins.

Der Geruch des Fuselöls ist für den nur einigermaassen Geübten das leitende Merkmal, um über die Gegenwart desselben, somit auch über die Abstammung des Weingeists oder Branntweins zu entscheiden.

Desshalb wird gewöhnlich in etwas einfacherer Weise als eben beschrieben worden, der Geruch zum deutlichen Hervortreten gebracht, indem man den zu prüfenden Weingeist in einem Glase bei sehr gelinder Wärme verdunstet, wobei ein bezeichnender Geruch des minder flüchtigen Fuselöls zurück bleibt. Auch kann man einige Tropfen des Weingeists in ein reines trocknes Glas bringen und darin umspühlen, das Glas sodann bis auf das an den Wänden Hängenbleibende wieder ausleeren, und nun den zurückgebliebnen Geruch prüfen. Diese Probe ist derjenigen vorzuziehen, bei welcher man einige Tropfen auf der Hand verdunsten lässt, und giebt dann namentlich deutlichere Resultate, wenn gleichzeitig daneben in einem andern Glase reiner französischer Weingeist ebenso behandelt wird.

Man hat Zusatz einiger Tropfen salpetersaurer Silberoxydlösung nebst etwas Ammoniak und Einwirkung des Sonnenlichtes als ein Prü-

fungsmittel auf Fuselölgehalt vorgeschlagen. In einem ganz reinen Weingeist ergeben sich allerdings durch diess Reagens keine dem Auge erkennbaren Veränderungen, während fuselölhaltiger Weingeist bald eine röthliche bis schwärzliche Trübung zeigt. Allein diese tritt auch hervor, wenn der Weingeist oder Branntwein irgend ein anderes flüchtiges Oel enthält.

Der Geruch ächten französischen, aus Wein bereiteten Weingeistes zeichnet sich auch vor dem des bestentfuselten Kornweingeistes aus. Diese Eigenschaft des französischen Weinbranntweins möchte nicht sowohl der Abwesenheit des Fuselöls, als der Gegenwart eigenthümlicher, riechender Stoffe zuzuschreiben sein. Wird französischer Weingeist, wie oben angegeben, in einem Glase, ohne ihn zum Sieden kommen zu lassen, verdunstet, so hat der Rückstand einen angenehmen weinigsäuerlichen Geruch und Geschmack, der dem (auch fuselfreien) Korn- oder Kartoffelbranntwein fehlt.

Dem zum Trinken bestimmten Weingeist wird zuweilen, um darin den ätherartigen Wohlgeruch, den er im reinen Zustande nach längerem Lagern annimmt, zu geben, ganz wenig Schwefelsäure zugesetzt. Man findet diese durch Verdunsten bei ganz gelinder Wärme, und Prüfung des Rückstandes (der noch flüssig sein und etwa $^1/_5$ des ursprünglichen Volums betragen muss,) mit Lacmuspapier, welches stark geröthet wird, wenn diese Säure zugegen war. Der Rückstand giebt in diesem Falle, etwas mit Wasser verdünnt und mit Chlorbaryumlösung versetzt, einen weissen, in Salzsäure nicht löslichen Niederschlag.

Essigsäure kommt absichtlich zugesetzt, wohl aber auch von der Darstellung herrührend, in den Branntweinen vor; sie lässt sich finden durch Versetzen mit Aetznatron, Abdampfen und Zerlegen des rückständigen Salzes mit Schwefelsäure, wobei sich die Essigsäure durch den Geruch zu erkennen giebt.

Um rhumähnlichen Geschmack hervorzubringen, werden gewöhnlichem Weingeist gewisse organischsaure Aetherarten beigemengt, wie Buttersäureäther. Diese können in etwas grössern Portionen des Weingeists auf gleiche Weise wie die Essigsäure durch Versetzen mit Aetznatron, Abdampfen und Zerlegen des Rückstandes mit Schwefelsäure, wodurch der gewöhnlich charakteristische Geruch der organischen Säure deutlich wird, nachgewiesen werden.

Auf diese Weise liessen sich auch die andern Aether — Amyläther (z. B. essigsaures Amyloxyd), das »Birnöl, Aepfelöl«, »Cognacöl« nachweisen.

Zum Theil in gleicher Absicht, theils um dem Getränk Schärfe zu geben, werden gewürzige Stoffe — Pfeffer, Ingwer, Piment u. s. w. zugesetzt. Diese bleiben bei gelindem Abdampfen zurück und

sind an ihrem Geschmack zu erkennen. Auch wird ein Branntwein, der nur $^1/_{2400}$ eines solchen Extraktes enthält, auf Zusatz von einem gleichen Volum konzentrirter Schwefelsäure bräunlich; aber tief schwarzbraun, wenn er $^1/_{600}$ solcher Stoffe enthält.

Geschmack und Farbe (die lange im Fass gelegener Branntwein von selbst annimmt, und daher oft als Zeichen des Alters angenommen wird) werden oft durch eine sogenannte »Sauce« gegeben, in der ausser riechenden und scharfen Stoffen zuweilen gebrannter Zucker und Catechu vorkommen. Alle diese Dinge finden sich, wie die oben genannten, in der bis auf $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volums verdunsteten Flüssigkeit. In diesem Rückstand wird Zusatz einer an der Luft gestandnen Lösung von Eisenvitriol einen grünlichschwarzen Niederschlag bewirken, wenn Catechu dem Weingeist zugesetzt worden (bläulichschwarze, gewöhnlich nicht sehr starke Trübung entsteht auch bei lange im Fass gelegnen Branntweinen, die durch Ausziehen aus dem Holze gerbsäurehaltig sein können).

Zusätze, wie Ammoniak, essigsaures Ammoniak, Seifenlösung u. s. w., die man dem Weingeist früher gegeben, in der Absicht ihn, bei der jetzt veralteten unsichern holländischen Probe, probehaltig zu machen (dass er beim Schütteln perle), werden jetzt kaum mehr vorkommen. Es sind übrigens Ammoniak oder Ammoniaksalze zu entdecken durch geröthetes Lacmuspapier, das in dem Destillat von einem solchen mit Kali versetzten Weingeist wieder blau wird. Seife findet sich im Rückstand nach dem Abdampfen oder Destilliren einer Portion solchen Weingeists, bis auf etwa $^1/_{10}$ seines Volums, durch Zusatz von Schwefelsäure, welche Ausscheidung des Fettes bewirkt.

Es soll vorkommen, dass, bedingt durch Zollverhältnisse, wenn für stärkern Weingeist mehr bezahlt werden muss als für schwächern, um die gewöhnliche aräometrische Probe zu täuschen, Chlorcalcium dem Weingeist zugesetzt wird, wodurch sein spezifisches Gewicht erhöht wird. Dieses Salz findet sich im Rückstand nach dem Verdampfen einer kleinen Portion solchen Weingeists. Kleesaures Kali bewirkt in dem verdünnten Rückstand einen starken weissen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag.

Alaun, der nach einigen Angaben sich zuweilen im Branntwein finden soll, um ihn leichter von der beim Vermischen mit Wasser entstehenden Trübung zu befreien, lässt sich im Destillationsrückstand einer nicht zu kleinen Weingeistmenge durch freiwilliges Verdunsten, wobei er in kleinen regelmässigen Octaëdern anschiesst, erkennen.

Die gewiss nur höchst seltene Anwesenheit von arseniger Säure (man will behaupten, dass sie zum Entfuseln diene, indem man über

sie den Branntwein destillire) kann durch den *Marsh*'schen Versuch, siehe Kap. VI, § 31 nachgewiesen werden.

Ohne die Absicht einer Täuschung können in die Branntweine und den Weingeist des Handels gewisse Salze, namentlich die des Kupfers, Zinks, Bleis, gelangen, die von den Geräthen, worin der Weingeist dargestellt oder aufbewahrt worden, herstammen können. Sie zeigen sich in dem Rückstande, wenn man eine grössere Menge der Flüssigkeit der Destillation unterwirft. Wird dieser Rückstand bis zur Trockne gebracht, zur Verkohlung der organischen Bestandtheile stärker erhitzt, die geglühte Masse mit Salpetersäure gekocht, filtrirt und durch Aetzammoniak im Filtrat ein bläulicher Niederschlag, im überschüssigen Ammoniak mit tiefblauer Farbe löslich hervorgebracht, so ist Kupfer vorhanden.

Diese Verunreinigung ist nicht so selten als man denken sollte, und findet sich mehr in Branntweinen, die in unvollkommnen, als in solchen, die in gut und rein gehaltenen Geräthschaften dargestellt sind, ferner mehr in sehr fuselreichen als in fuselarmen.

Dieses Metall kann auch durch heftiges Schütteln des fraglichen Weingeists mit einigen Tropfen Olivenöl, welches alles Kupfer aufnimmt und wieder abgeschieden grün erscheint, nachgewiesen werden.

In der salpetersauren Lösung des geglühten Rückstandes lässt sich Blei durch Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser, womit es einen braunschwarzen Niederschlag bewirkt, erkennen. Schwefelsäure bringt bei einem Bleigehalt der Lösung einen weissen Niederschlag hervor. Zink findet sich in der mit Schwefelwasserstoffwasser versetzten (vom etwa gebildeten Niederschlag abfiltrirten) Flüssigkeit durch Zusatz von Ammoniak, wodurch eine weisse Fällung gebildet wird. Der weisse Niederschlag, gesammelt mit Kobaltlösung, befeuchtet und vor dem Löthrohr auf Kohle erhitzt, wird grün, wenn er Zink enthält.

Handelt es sich um die Nachweisung, dass Weingeist in irgend einer Flüssigkeit vorhanden sei, so ist die Destillation, und zwar, falls nur kleine Mengen Weingeist angenommen werden können, mit nicht zu wenig der fraglichen Flüssigkeit vorzunehmen. Sind flüchtige Säuren vorhanden, so werden diese zuerst mit etwas Alkali gesättigt. Wäre das erhaltne Destillat zu sehr verdünnt, so hat man es unter Zusatz von etwas Chlorcalcium, mit dem es einige Zeit zusammengestanden hat, zu rectificiren, d. h. unter Zurücklassung von etwa $^1/_3$ des Volums umzudestilliren. An dem Destillat ist zunächst der Geruch zu prüfen; das spez. Gewicht giebt einigen Aufschluss und wird bestimmt, wenn es nicht an Flüssigkeit fehlt. Vermischen einer kleinen Portion des Destillates mit wenig essigsaurem Kali, Versetzen mit Schwefelsäure und Er-

wärmen erzeugt Essigäthergeruch, wenn Weingeist vorhanden war. Wird dem Destillat etwas Chromsäure, oder ein Gemisch von chromsaurem Kali und Schwefelsäure zugesetzt und gelinde erwärmt, so wird die Flüssigkeit grün, wenn Weingeist vorhanden war. Andre flüchtige Flüssigkeiten bewirken übrigens das Nämliche, so dass diese Reaktion für sich allein nicht zuverlässig genug wäre.

XXIX. Kapitel.

Zucker und Honig.

§ 151. Als technisch in Frage kommende Zuckergattungen sind zu nennen die krystallisirbaren: der Rohrzucker, der Krümelzucker (Traubenzucker, Stärkezucker) und der Milchzucker; sodann die als gewöhnliche Begleiter der beiden erstern auftretenden nicht krystallisirbaren: Fruchtzucker (Glucose) und Syrupzucker oder Schleimzucker. Unter denselben ist der verbreitetste, der mannichfachsten Anwendung fähige, geschätzteste der aus dem Zuckerrohr, der Runkelrübe und seltener aus Maisstengeln oder Ahornsaft gewonnene feste Rohrzucker. Diese Zuckerarten, obschon von verschiedener Abstammung, kommen sich so ähnlich, dass sie selten zur Frage Anlass geben, welches die Pflanze sei, woraus sie hergestellt wurden. Dagegen kommt häufiger vor, dass es wichtig wird zu wissen, ob gewisse, Rohrzucker enthaltende, noch rohe oder unfertige Produkte nicht mit gewissen, der Klasse des Krümelzuckers angehörigen Fabrikaten vermengt seien; und eben so oft erhebt sich die Frage, ob die krümelzuckerhaltigen Handelsartikel Honig und Traubenzucker nicht mit Stärkezucker, ob endlich die Rohrzuckersyrupe nicht mit Stärkesyrup versetzt seien. Das heisst so viel, dass die bei den verschiedenen zuckerhaltigen Produkten vorkommenden Verfälschungen sich im Unterschieben anderer wohlfeilerer Zuckerarten bewegen. Mit dem Bedürfniss Mittel zu haben, durch welche die Nachweisung und Bestimmung der Bestandtheile solcher absichtlicher Mischungen ermöglicht ist, ist aber die Reihe der Aufgaben, welche dem Chemiker über Untersuchung zuckerhaltiger Produkte zufallen, nicht geschlossen. Häufig handelt es sich um Bestimmung des Zuckergehaltes in Pflanzen oder Pflanzensäften, oder um die Bestimmung des fabrikationsmässig gewinnbaren krystallisirten Zuckers aus diesen Säften oder Halbfabrikaten,

endlich um Nachweisung zufälliger Beimengungen in Rohzuckersorten, die von unvollkommner Abscheidung, oder in Folge von Verderbniss sich darin finden können.

§ 152. Wir wenden uns zuerst zu den Mitteln zur Bestimmung des Zuckergehalts. Es kann sich um die Ermittlung der Zuckermenge in frischen Pflanzensäften (Runkelrübensaft) oder in Pflanzentheilen, aus welchen Zucker gewonnen werden soll, oder in Extrakten, oder in gegohrnen Getränken u. s. w. handeln.

Die Hülfsmittel, welche zu diesem Behufe vorhanden sind, zerfallen in physikalische und chemische.

I. Das spezifische Gewicht wurde zur Zuckerbestimmung in zwei ganz verschiednen Fällen angewendet:

a) um in Runkelrüben den Zuckergehalt zu bestimmen, ähnlich wie man (siehe Kap. XXX) den Stärkmehlgehalt der Kartoffeln durch Ermittlung der Eigenschwere der Knollen bestimmt.

Dieser von *Vilmorin* herrührende Vorschlag beruht aber auf unrichtigen Voraussetzungen und die Resultate sind unbrauchbar. Zuerst sind die Schwankungen zwischen den einzelnen Wurzeln des nämlichen Feldes und zwischen den einzelnen Partien einer und derselben Wurzel so gross (die untere Hälfte spez. schwerer als die obere), dass auch Durchschnittszahlen zu grossen Schwankungen unterliegen. Hauptsächlich aber sind der Einfluss der in beträchtlicher Menge vorwaltenden Zellsubstanz, und die Thatsache, dass der Saft ausser Zucker viele andre Bestandtheile enthält, Gründe genug, um die Proportionalität des spez. Gewichts und des Zuckergehalts unsicher zu machen.

b) In Zuckersäften den Zuckergehalt mittelst des spez. Gewichtes zu bestimmen, geht überall da an, wo nicht neben dem Zucker noch zu viele andre auf die Dichtigkeit der Lösung Einfluss übende Bestandtheile vorhanden sind.

Für abgepressten Runkelrübensaft z. B. reicht es nicht aus; es hat sich gezeigt, dass salzreiche Säfte bei geringerem Zuckergehalt als andre doch ein höheres spez. Gewicht haben können als letztre.

Dagegen ist das Mittel der spez. Gewichtsbestimmung doch nicht als unbrauchbar auf die Seite zu weisen; es kann vielmehr in dem Sinne wie es in der saccharometrischen Probe für die Bieruntersuchung modifizirt ist, ganz gute Dienste leisten. Diess geschieht in der Weise, dass das spez. Gewicht des rohen Saftes bestimmt wird, dass man ihn dann vollständig vergähren lässt und das spez. Gewicht der vergohrnen Flüssigkeit und endlich das der von Weingeist durch Kochen befreiten und wieder auf das ursprüngliche Gewicht mit Wasser verdünnten Lösung bestimmt. Aus diesen Elementen lässt sich der Zuckergehalt ganz in

derselben Weise berechnen, wie in der saccharometrischen Bierprobe Kap. XXVI angegeben ist.

Es ist hier noch zu bemerken, dass die spezifischen Gewichte von Lösungen verschiedner Zuckerarten von gleichem Gehalte nicht ganz gleich sind, es sind dagegen die Differenzen sehr gering, und in der technischen Praxis kann das für Rohrzuckerlösungen bestimmte Saccharometer ganz gut auch zur Bestimmung des Gehaltes von Stärkezuckerlösungen z. B. dienen.

Es finden nach *Graham, Hoffmann* und *Redwood* folgende Dichtigkeitsunterschiede bei Lösungen von gleichem Gehalte statt.

Prozente an Zucker	Dichte der Lösung von Rohrzucker	Dichte der Lösung von Stärkezucker
2	1,0080	1,0072
5	1,0201	1,0200
7	1,0281	1,0275
10	1,0405	1,0406
12	1,0487	1,0480
15	1,0616	1,0616
17	1,0704	1,0693
20	1,0838	1,0831
22	1,0929	1,0909
25	1,1068	1,1021.

II. Das Verhalten der Zuckerlösungen gegen einen polarisirten Lichtstrahl.

Die physikalischen Lehrsätze von der Hervorbringung und den Eigenschaften des polarisirten Lichtes müssen als bekannt vorausgesetzt werden.

Eine ganze Reihe von Apparaten sind von Physikern erdacht und construirt worden, um die Erscheinungen der Polarisation des Lichtes deutlich zu machen. Zu unserm Zwecke sind diejenigen die geeigneteren, in welchen das Licht durch ein »*Nicol*'sches Prisma« und nicht durch Spiegel oder Turmalinplatten polarisirt wird. Es sind solche Apparate von *Soleil* und einfacher nach *Mitscherlich* und *Jolly* construirt worden. Der Apparat von *Mitscherlich* ist in deutschen Zuckerfabriken am häufigsten in Gebrauch. Er unterscheidet sich von demjenigen von *Jolly* wesentlich nur dadurch, dass das Gestell des letztern, ohne der Genauigkeit der Untersuchung Eintrag zu thun, möglichst vereinfacht ist. Wir geben desshalb die Abbildung und Beschreibung desselben.

Fig. 60 stellt denselben in $^1/_6$ der natürlichen Grösse dar. *a b* ist eine $^1/_2$ Zoll dicke und $1\,^1/_3$ Zoll breite Holzleiste, die, wie die Abbildung

zu erkennen giebt, an einigen Stellen der Länge nach einen Spalt hat. Bei *b* befindet sich eine vertikale Holzsäule, in dem Spalt nach rechts

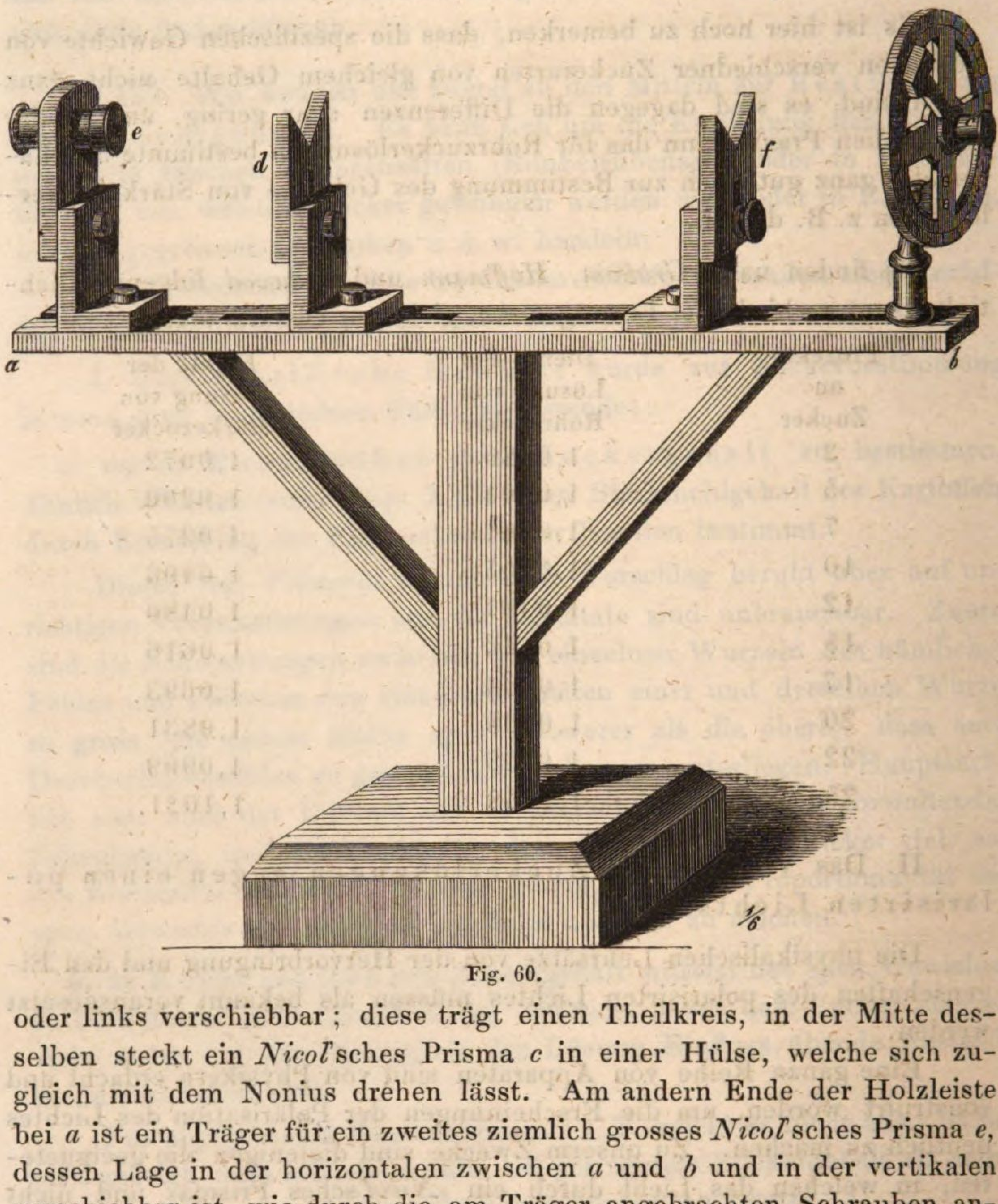


Fig. 60.

oder links verschiebbar; diese trägt einen Theilkreis, in der Mitte desselben steckt ein *Nicol*'sches Prisma *c* in einer Hülse, welche sich zugleich mit dem Nonius drehen lässt. Am andern Ende der Holzleiste bei *a* ist ein Träger für ein zweites ziemlich grosses *Nicol*'sches Prisma *e*, dessen Lage in der horizontalen zwischen *a* und *b* und in der vertikalen verschiebbar ist, wie durch die am Träger angebrachten Schrauben angedeutet wird. Man kann das »Nicol« *e* das polarisirende Prisma, das *c* das Ocularprisma nennen, weil der Beobachter das Auge vor *c* bringt.

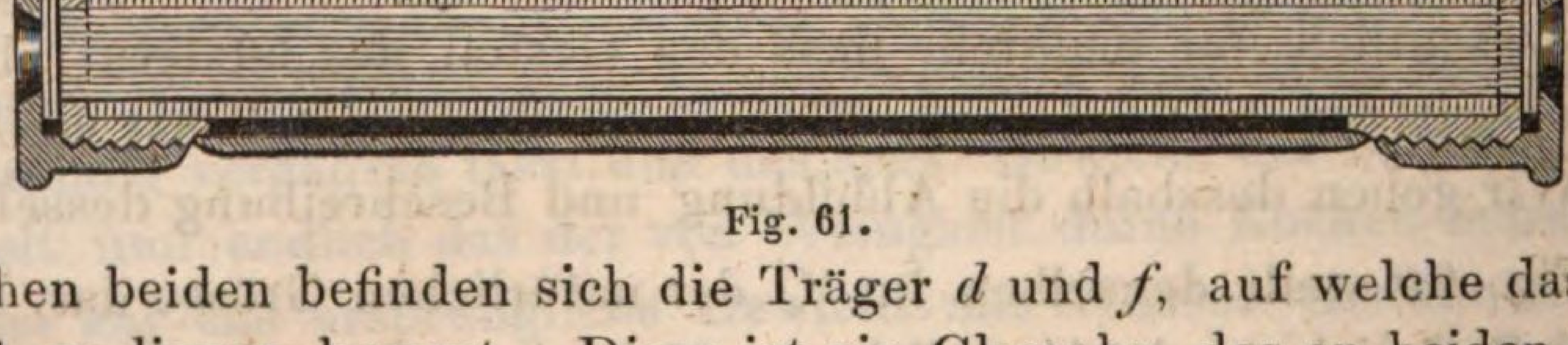


Fig. 61.

Zwischen beiden befinden sich die Träger *d* und *f*, auf welche das Rohr Fig 61 zu liegen kommt. Diess ist ein Glasrohr, das an beiden Enden

mit planen Glasscheiben, die durch Schraubenhülsen festgehalten werden, wasserdicht verschlossen werden kann. In diess Rohr kommt die Zuckerlösung. Das Glasrohr wird, wenn es gefüllt ist, in eine Messinghülse gestellt, um andres Licht als das durch *e* nach *c* gehende abzuhalten. Man kann auch anstatt der Glasröhre eine oben und unten mit durchsichtigen Planscheiben verschlossne Messingröhre nehmen, in welche durch eine kleine Oeffnung mit Dülle, etwa in der Mitte des Rohres angebracht, die Flüssigkeit eingefüllt werden kann. Diess ist zwar eine minder kostbare Abänderung, allein das Glasrohr ist doch, namentlich wo saure Flüssigkeiten angewendet werden müssen, vorzuziehen, ja fast unentbehrlich, und soll im letztern Falle so construirt sein, dass die Flüssigkeit innen nirgends mit der Metallfassung in Berührung kommt.

Die beiden *Nicol*'schen Prismen sind so gestellt, dass, wenn der Nonius von *c* auf den Nullpunkt oben oder unten an der Kreiseintheilung eingestellt ist, und man in der Richtung der Axe durch beide Prismen gegen helles Wolkenlicht oder eine Lampe sieht, ohne dass das Rohr zwischen den Prismen liegt, oder so, dass es wenigstens leer oder nur mit Wasser gefüllt an seiner Stelle ist, man alsdann an zwei gegenüberliegenden Stellen des Gesichtsfeldes einige Helle, den Durchmesser der kreisförmigen Oeffnung aber zwischen diesen hellern Parthien ganz schwarz vor sich hat.

Wird Zuckerlösung eingefüllt und das Rohr an seine Stelle gebracht, so erscheint der Kreis heller und gefärbt. Dreht man den Nonius und das Ocularprisma von 0^0 gegen 90^0 nach rechts, so erscheinen in folgender Ordnung Farben: zuerst Gelb, dann Grün, Blau, Violett und endlich Roth. Die grösste Dunkelheit erscheint bei Violett. Es erscheint ein Moment in welchem die eine Hälfte des Kreises violett, die andre blau zu sehen ist. Man hält, wenn diess eingetreten ist, mit der Drehung des Nonius inne und liest den Grad und die Minuten am Gradbogen und Nonius ab.

Die Grösse des Drehungswinkels ist proportional der Dicke der Flüssigkeitsschichte und der Konzentration derselben.

Die Länge der Röhre, d. h. deren Hohlraum beträgt bei den nach *Mitscherlich*'s Angaben construirten Instrumenten genau 200 Millimeter.

Durch Versuche ist genau ermittelt, dass 30 Gramm ganz reinen krystallisirten Rohrzuckers, in so viel destillirtem Wasser gelöst, dass die Flüssigkeit 100 C.C. beträgt und bei der genannten Dicke der Schicht von 200 Millimeter, einen Drehungswinkel von 40^0 nach rechts erfordern, um die eine Hälfte des Kreises violett, die andre blau er-

scheinend zu machen. Würde beispielsweise ein fraglicher Zucker, in dem genannten Verhältniss in Wasser gelöst, eine Drehung von 32^0 erfordern, so wäre die Menge reinen Zuckers darin $40 : 32 = 30 : x = 24$, d. h. in einem Volum der Lösung von 100 C.C. wären 24 Gramme Zucker enthalten.

Den Prozentgehalt an reinem Rohrzucker dem Gewicht nach findet man durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Lösung. Diess geschieht mit dem sogenannten Tausendgranfläschchen (siehe Anhang: aräometrische Bestimmungsmethoden), wovon eines dem Apparate beigegeben ist. Man habe z. B. das spez. Gewicht der Lösung zu 1,10 gefunden, d. h. die 100 C.C. wiegen 110 Gramm.

Es sind also in 110 Gramm Lösung 24 Gramm Zucker enthalten das sind $\frac{24 \cdot 100}{110} = 21{,}8\ \%$.

Zu bemerken ist, dass es unzweckmässig ist, Lösungen von grössrer Konzentration als 30 % der polarimetrischen Untersuchung zu unterwerfen.

Bei zuckerhaltigen Fruchtsäften ist der Einfluss der übrigen gelösten Stoffe nicht zu übersehen, und es ist ein erstes Erforderniss, dass sie als ganz klare Lösungen angewandt werden. Das letztre lässt sich durch Schütteln mit einer gemessnen Menge Bleiessig von bestimmter Konzentration bewirken.

Um Rübensaft zu untersuchen wird die Rübe auf einem Reibeisen zerrieben, der Brei auf ein Stückchen Flanell gebracht, abgedrückt und von dem Safte in einem Messzylinder oder einer Messflasche etwa 100 C.C. abgemessen. Man setzt diesem Volum Saft 10 C.C. einer Bleizuckerlösung zu. Diese bereitet man durch Lösen von 50 Gramm Bleizucker in 900 Gramm Wasser und Digeriren der Lösung während 10 Stunden mit 50 Gramm feingeriebener und frischausgeglühter Bleiglätte. Die Flüssigkeit wird nach Zusatz der Bleilösung geschüttelt, und durch ein lockres Filterpapier hindurch laufen gelassen. Der am Polarisationsinstrument gefundene Drehungswinkel bedarf aber einer Correktion, welche darin besteht, dass man dieselbe um $\frac{1}{10}$ vergrössert, weil der Saft um $\frac{1}{10}$ verdünnt wurde.

Man habe z. B. den Winkel $= 18^0$ gefunden, so ist $100 : 110 = 18 : x = 19{,}8^0$ der dem Zuckersaft eigentlich zukommende Drehungswinkel.

Dass die Berücksichtigung andrer in einem Fruchtsafte enthaltener optisch wirksamer Substanzen nicht vernachlässigt werden darf, wird aus Folgendem klar werden.

1) Der Fruchtzucker hat ein ziemlich starkes Drehungsvermögen nach links.

Ein gewisser Gehalt eines Saftes an Fruchtzucker würde also die optische Bestimmung des Zuckers ganz unsicher machen, wenn nicht Hülfsmittel vorhanden wären, um die Grösse des Einflusses des Fruchtzuckers zu erkennen. Diess beruht in der Möglichkeit der Umwandlung des Rohrzuckers in Fruchtzucker durch Erwärmen mit einer Säure. Man erreicht die vollständige Umwandlung, wenn man dem Safte $^1/_{10}$ seines Volums farbloser konzentrirter Salzsäure zusetzt und auf 68 — 70° Cels. durch Eintauchen der Mischung in heisses Wasser erwärmt.

Begreiflich ist es nöthig, dass man das Lichtdrehungsvermögen des Fruchtzuckers kenne.

Eine reine Rohrzuckerlösung von 1 Gramm in 100 C.C. Wasser bewirkt (im obigen Rohre von 200 C.C. Länge) eine Rechtsdrehung von $\frac{40^0}{30} = 1{,}333^0$. Wird der Rohrzucker aber in Fruchtzucker verwandelt, so hat man eine Drehung nach links von 0,461°. Es wird aber aus 1 Aeq. Rohrzucker ($C_{12}H_{11}O_{11}$) 1 Aeq. Fruchtzucker ($C_{12}H_{12}O_{12}$), was einer Gewichtsvermehrung durch Wasseraufnahme von 100 : 105,26 entspricht. Aus dem in unserm Beispiel angenommnen 1 Gramm Rohrzucker ist also 1,0526 Gramm Fruchtzucker geworden. Daher ist der Einfluss von 1 Gramm Fruchtzucker

$$= 1{,}0526 : -0{,}461^0 = 100 : x = -0{,}438^0$$

Wenn nun die Rechtsdrehung eines rohrzuckerhaltigen Saftes $= D$ ist, welche vom Rohrzuckergehalt vielleicht aber auch von andern Substanzen herrührt, und wenn die Wirkung, die ein % reinen Rohrzuckers bewirkt $= \alpha$ und der Prozentgehalt an reinem Rohrzucker $= R$ ist, so wird bei einer Lösung in welcher nichts als Wasser und Rohrzucker vorhanden ist

$$D = \alpha \,.\, R \text{ sein.}$$

Ist aber eine Substanz Q vorhanden, von der jedes Prozent in der Lösung die Drehung β hervorbringt, so ist, wenn sie rechts dreht, das Gesammtdrehungsvermögen

$$D = \alpha \,.\, R + \beta \,.\, Q \text{ und wenn sie links dreht}$$
$$Q = \alpha \,.\, R - \beta \,.\, Q.$$

Das Drehungsvermögen eines Prozent Rohrzucker nach seiner Umwandlung in Fruchtzucker sei aber $-\alpha'$. Dann ist die Drehung die nach der Umwandlung des Rohrzuckers in Fruchtzucker stattgefunden hat

$$D' = -\alpha' \,.\, R.$$

Wird D' von D abgezogen, so ist

$$D - D' = \alpha \,.\, R + \alpha' \,.\, R$$
$$D - D' = (\alpha + \alpha')\, \mathrm{R}$$
$$R = \frac{D - D'}{\alpha + \alpha'}.$$

Unter der Voraussetzung, dass durch die Mittel, die zur Umwandlung des Rohrzuckers in Fruchtzucker angewandt werden, keine Aenderung im Drehungsvermögen der beigemengten Substanz Q stattfand, fällt ihr Einfluss bei der Subtraktion von D und D' völlig aus und der Werth von R ist der in der letzten Gleichung angegebne.

Es sei z. B. $D = 6,665$ und $D' = -2,305$ (links also) gefunden. Dann ist $D - D' = 8,970$.

α nach obigem ist $= 1,3330$ und $\alpha' = -0,461^0$ (links).

Führen wir diesen Werth in die Gleichung ein, so haben wir

$$R = \frac{6,665 + 2,305}{1333 + 0,461} = \frac{8,970}{1,794} = 5\,\%$$

Rohrzucker.

Wäre die Frage die: wie viel % Fruchtzucker nach der Verwandlung in Lösung sind, so müsste der gefundne Prozentgehalt mit $\frac{1,0526}{1,0000}$ vermehrt werden und man erhielt 5,2630 % Fruchtzucker.

Es muss auch hier nach dem Versetzen der Zuckerlösung mit Säure eine Correktur vorgenommen werden, da $^1/_{10}$ Volum der Lösung Säure ist. Diese geschieht ganz wie oben für den Fall angegeben ist, dass man $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig zusetzte, indem man den abgelesnen Winkel mit $\frac{110}{100}$ vermehrt.

Ferner muss hervorgehoben werden, dass die polarisirende Eigenschaft einer Zuckerlösung sich mit der Temperatur ändert, desshalb ist nothwendig, dass man durch Eintauchen in kaltes oder warmes Wasser die zu untersuchenden Lösungen auf die gleiche Temperatur von etwa 15° Cels. bringe, ehe man sie in den Polarisationsapparat nimmt.

Enthält eine Flüssigkeit Rohrzucker und Fruchtzucker zugleich, so wird der Drehungswinkel der Flüssigkeit an und für sich, sodann der Drehungswinkel der mit Salzsäure wie angegeben behandelten Lösung bestimmt. Man erfährt, wie oben angegeben, aus der Zunahme der Linksdrehung die Menge Rohrzucker, welche vorhanden war. Mit Hülfe der Kenntniss des spezifischen Gewichts der Lösung kann dann die Gesammtmenge des Zuckers bestimmt werden.

2) Das Asparagin kommt im Rübensaft vor. Dasselbe hat an sich eine sehr schwache Drehung nach links; wird es aber auch nur in gewöhnlicher Temperatur mit Salzsäure versetzt, so wird es zu einer stark rechts drehenden Substanz. Es kommt im Rübensaft kein fertig gebildeter Fruchtzucker vor. Man versetzt, um den Einfluss des Asparagin zu finden, nach *Pohl* den mit $^1/_{10}$ Vol. Bleiessig geklärten Saft nach der Filtration mit $^1/_{10}$ Vol. Salzsäure, schüttelt und filtrirt nochmals und untersucht ihn möglichst rasch im Polarisationsapparat, dann erwärmt man, kühlt wieder auf 15° Cels. ab und untersucht nochmals. Auf diese

Weise erfährt man die Menge des vorhandnen (in Fruchtzucker umgewandelten) Rohrzuckers.

3) Das Dextrin hat ein Drehungsvermögen von + 2,919°, d. h. 1 Prozent desselben bewirkt eine Drehung des polarisirten Strahls von 2,919° nach rechts, bei einer Schichte von 200 Millimeter Länge.

4) Stärkezucker und Milchzucker haben in ganz frischer Lösung ein grösseres Drehungsvermögen als beim längeren Stehen. Erstrer anfänglich von + 0,877° nach dem Kochen von + 0,5136° und nach 8stündigem Stehen von 0,4653°. Ihre Bestimmung wird darum auf diesem Wege immer unsicher bleiben.

III. Bestimmung des Zuckers aus der Menge der Gährungsprodukte.

Von verschiednen Seiten ist der Vorschlag gemacht worden, in zuckerhaltigen Säften oder Pflanzentheilen den Zuckergehalt durch Versetzen des Saftes mit Hefe und Bestimmung der bei der Gährung erzeugten Menge der Kohlensäure zu bestimmen. Das Verfahren lässt sich in verschiedenster Weise modifiziren. Als ein Nachtheil der von demselben nicht trennbar ist, muss die lange Zeit, die es bis zur Erlangung eines Resultats erfordert, angesehen werden. Ganz genau ist es zudem nicht, zumal wenn die entwichne Kohlensäure einfach aus dem Gewichtsverlust bestimmt wird.

Es dürfte am zweckmässigsten sein, die Gährung in einem Apparate vorzunehmen der ganz wie der zur Kohlensäurebestimmung von *Will* und *Fresenius* angegebene (s. Fig. 32 S. 131) construirt, nur aber grösser ist.

Der Saft z. B. Rübensaft von 200 — 400 Gramm Rüben wird scharf abgepresst, mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt, in die eine der Flaschen gebracht, die etwa einen Esslöffel voll dickbreiiger Hefe enthält, der Apparat zusammengefügt, abgewogen und an einem mässig warmen Orte stehen gelassen, bis nach mehreren Tagen die Gasentwicklung aufgehört hat, dann wieder gewogen.

Der Gewichtsverlust entspricht der erzeugten Kohlensäure. Man soll aus 100 Gewichtstheilen reinem Rohrzucker 50,8 (aus 100 Theilen Fruchtzucker 48,3) Gewichtstheile Kohlensäure erhalten. Mittelst dieser Zahlen lässt sich aus der erhaltnen Kohlensäuremenge die Menge des Zuckers berechnen, die in der Flüssigkeit gelöst war.

IV. Bestimmung des Zuckers durch Extraktion und Reindarstellung desselben.

In Rüben, Obst u. s. w. kann der Zucker auf die Weise bestimmt werden, dass man die Pflanzensubstanz nach zweckmässiger Zerkleinerung zuerst trocknet, wozu jedoch eine nicht bis auf 100° Cels. steigende Temperatur anzuwenden ist, und was am passendsten unter der Glocke

der Luftpumpe neben Schwefelsäure geschieht. Die Menge der Substanz im frischen Zustande ist durch Abwägen bestimmt, 20—40 Gramm sind ausreichend, nach dem Trocknen wird wieder gewogen, um den Trockengehalt kennen zu lernen. Die getrocknete Masse wird mit Alkohol von 0,83 spez. Gewicht, dem einige Tropfen Aetznatronlauge zugesetzt sind, übergossen, einige Zeit damit digerirt, und nach jedesmaligem Abgiessen oder wenn es nöthig erscheint Abfiltriren der Lösung bei gelinder Wärme verdunstet. Der Rückstand wird nun mit absolutem Alkohol ausgezogen, der fettige Substanz und Farbstoff etc., aber keinen Zucker aufnimmt. Das Ungelöste wird unter der Luftpumpe neben Aetzkalk getrocknet und wenn es nicht mehr an Gewicht abnimmt gewogen.

V. Zuckerbestimmung mittelst ihrer reduzirenden Wirkungen auf alkalische Kupferlösung.

In Kap. II S. 42 ist die Bereitung der Normalkupferlösung angegeben, die zur Zuckerbestimmung dient. Diese Lösung ist in kleinen gutverkorkten Gläschen, vor Luftzutritt geschützt aufzubewahren. 10 C.C. derselben werden mit etwa 40 oder 50 C.C. destillirtem Wasser gemischt, und zum Kochen erhitzt. Sie ist zu dem Versuche tauglich, wenn sie beim Kochen nicht Kupferoxydul absetzt, sondern klar bleibt. Geschieht diess, so wird einem andern gleichen Volum derselben vor dem Erwärmen etwas Aetznatron und bis die Mischung 50 C.C. misst, Wasser zugegeben. Sie wird sich jetzt beim Kochen klar erhalten. Die Flüssigkeit wird so warm erhalten, dass sie dem Kochen nahe bleibt. Die Zuckerlösung wird ihr sehr allmälig zugegeben, so dass dieselbe keine merkliche Abkühlung bewirken kann. Mit dem Zusetzen der Zuckerlösung wird so lange fortgefahren, bis die Kupferlösung entfärbt ist und keine Ausscheidung rothen Kupferoxydulpulvers mehr stattfindet.

Ein Mittel, das schnell und sicher anzeigt, wann die Fällung des Kupfers vollständig erfolgt ist, hat man in einer mit Salzsäure etwas angesäuerten Lösung von Blutlaugensalz; man stellt eine solche, in mehrere Uhrgläser vertheilt, neben den Kolben worin die Probe vorgenommen wird, und nimmt aus demselben von Zeit zu Zeit mit einem Glasstab einige Tropfen der Lösung, die man in die Blutlaugensalzlösung fallen lässt; so lange noch Kupfer gelöst ist, erfolgt ein rothbrauner Niederschlag. Hat man aber etwas zu viel Zuckerlösung zugesetzt, so benutzt man den ersten Versuch nur als Wegweiser zu einem zweiten, indem man jetzt, sobald man sich der im ersten Versuch gebrauchten Menge nähert, sehr sorgfältig mit weiterem Zugiessen von Zuckerlösung verfährt.

Die Berechnung des Zuckergehalts erfolgt nach Massgabe der Thatsache, dass 1 Aequivalent Krümelzucker hinreicht, um 10 Aequivalente

Kupfervitriol zu zerlegen. Das Aequivalent des Krümelzuckers ($C_{12}H_{12}O_{12}$) ist 180, 10 Aequivalente Kupfervitriol ($CuO, SO_3 + 5 HO$) entsprechen der Zahl 1247. Die Zahlen 1247 und 180 stehen aber im Verhältniss von 34,65 : 5. Daher wird 1 Liter der Kupferlösung (34,65 Gr. Kupfervitriol haltend) von 5 Gramm Traubenzucker zerlegt werden, und da der hunderte Theil eines Liters in dem Versuch diente, bedarf es zu seiner Zerlegung 5 Centigramme Traubenzucker, die gebrauchte Zuckermenge repräsentirt daher 5 Centigramme Traubenzucker.

Die Zuckerlösung, deren Gehalt nach dieser Methode bestimmt werden soll, muss so verdünnt sein, dass jedenfalls nicht mehr als 1 % Zucker darin enthalten ist.

Rohrzuckerlösungen und Milchzuckerlösungen werden durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (1 Schwefelsäure und 5 Wasser) zuerst in Glucose umgewandelt, und dann, nach Sättigung der Schwefelsäure mit kohlensaurem Natron ganz in der angegebnen Weise behandelt.

Das Nämliche hat mit Dextrin und Stärkmehl oder stärkmehlhaltigen Substanzen zu geschehen, wenn man auf diesem Wege diese beiden »Kohlenhydrate« bestimmen will. Mit Ausnahme des Milchzuckers sind übrigens diese Substanzen schwer in Glucose oder Fruchtzucker zu verwandeln, und nur durch länger fortgesetztes Kochen ist diess möglich. Die 10 C.C. Kupferlösung (die 0,05 Gr. Traubenzucker entsprechen) repräsentiren 0,045 Gr. Rohrzucker und 0,040 Gr. Stärkmehl.

Zur gleichzeitigen Bestimmung von Rohrzucker neben Krümelzucker lässt sich das gleiche Verfahren auch anwenden. Man unterwirft demselben zuerst die frische klare Zuckerlösung und erwärmt nicht höher als auf etwa 70° Cels. Bei dieser Temperatur wirkt der Rohrzucker noch nicht, oder nur äusserst wenig reduzirend auf die Kupferlösung; man hat also auf diese Weise den Gehalt an Krümelzucker bestimmt. Zu einem zweiten Versuch wird die fragliche Lösung, so wie angegeben worden, mit 5fach verdünnter Schwefelsäure gekocht, wodurch der Rohrzucker in Glucose umgewandelt wird. Der Unterschied des in beiden Bestimmungen gefundnen Zuckergehaltes entspricht dem Rohrzucker.

§ 153. **Untersuchung des Rohzuckers auf die gewöhnlich darin vorkommenden Beimengungen.**

Der Rohzucker des Handels, sowohl der Kolonialzucker als der aus Runkelrüben, ist nie rein, sondern enthält wechselnde Mengen von Feuchtigkeit, färbenden, gummi- und eiweissartigen Stoffen, Reste vom Zellgewebe, Sand oder erdige Theile, lösliche Salze, wenig Syrupzucker; ferner, besonders der Kolonialzucker, gewisse Säuren, durch Zersetzung des Zuckers entstanden; dann im Rübenzucker besonders Zuckerkalk.

Peligot sagt über diese Beimengungen, dass ein Theil derselben keinen andern Einfluss habe, als dass er den Zuckergehalt verringere, ein anderer aber, namentlich die gelösten Mineralsalze, bei der Weiterverarbeitung des Zuckers dessen Krystallisirbarkeit beeinträchtige und beträchtliche Zuckermengen in die Melasse führe. Desswegen sei der Werth einer Sorte Rohzucker durchaus nicht proportional dem Zuckergehalt, und es reiche dessen Bestimmung allein nicht aus.

Sein Verfahren ist folgendes:

1) Er bestimmt das Wasser durch Abwägen von 10 Gramm Rohzucker und Zerreiben und Trocknen in dem Trockenkasten, bei einer Temperatur von 110^0 bis kein Gewichtsverlust mehr erfolgt.

2) Zur Bestimmung von Sand und der erdigen Theile sowie unlöslicher organischer Stoffe, z. B. der Zellsubstanz, wird eine abgewogene Zuckermenge in Wasser gelöst, durch ein abgewogenes Filter filtrirt, dieses ausgewaschen, getrocknet und gewogen.

Nur Kolonialzucker enthält solche mechanische Beimengungen, wogegen der Rübenzucker manchmal kohlensauren Kalk, durch Einfluss der Kohlensäure auf den Läuterungskalk entstanden, enthält, und auf dem Filter zurücklässt.

3) Die eiweiss- oder gummiartigen und färbenden Stoffe werden mit einer Lösung von Bleiessig gefällt, der Niederschlag gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen, sodann in einem Schälchen erhitzt, wodurch man den Gehalt an organischer Materie erfährt.

4) Der Gehalt an mineralischen Salzen wird ermittelt durch Einäschern von 5—10 Gramm Zucker auf einer reinen Platte in einer Muffel, wobei Anfangs gelinde und erst zuletzt starke Hitze zu geben ist.

Die Ergebnisse der obigen vier Bestimmungen werden auf die gleiche Zuckermenge bezogen, zusammengezählt und das was am Gewicht des angewandten Zuckers fehlt, giebt den Gehalt an reinem Zucker (wobei freilich die nicht krystallisirbaren Zuckertheile noch nicht bestimmt sind).

Bestimmung des krystallisirbaren Zuckerantheils im Rohzucker.

Eine die Praxis am nächsten berührende Frage in Betreff des Werthes einer Rohzuckersorte ist wohl die: wie viel krystallisirter Zucker lässt sich bei gut geleiteter Raffination daraus gewinnen? *Payen* bringt, um den krystallisirten Zucker auszuscheiden, 15 Gramm des zu prüfenden feinzerriebenen Rohzuckers mit 4 C.C. Weingeist von 95^0 in einen Glaszylinder, an dessen unterem Ende ein $36^1/_2$ C.C. enthaltender Raum in 100 gleiche Theile abgetheilt ist (15 Gramme reinen feingepulverten Rohzuckers sollen den Raum von $36^1/_2$ C.C. einnehmen). Zu diesem Zucker und Alkohol werden 15 C.C. einer Probeflüssigkeit gesetzt, die aus 800 C.C. Weingeist von 85^0 und 40 C.C. starker

Essigsäure mit 40 Gramm reinen Zuckers dargestellt ist. Diese wird gesättigt erhalten durch Einhängen von Säckchen mit Kandiszucker, und es ist bei den Versuchen jeder bedeutende Temperaturwechsel zu vermeiden. Durch Schütteln der 15 Gramm Rohzucker und 15 Gramm Probelösung erhält man eine mehr oder minder gefärbte Flüssigkeit, aus deren Farbentiefe man auf die Menge färbender Bestandtheile schliessen kann; durch gelindes Aufstossen des Glaszylinders sammelt sich das Zuckerpulver am untern Theil des Gefässes, und die Prozente, die es von dem Raum von $36\frac{1}{2}$ C.C. einnimmt, entsprechen den Prozenten gewinnbaren krystallisirten Zuckers im Rohzucker. Anstatt des jedenfalls weniger genauen Messens des ausgeschiedenen Zuckers kann dieser begreiflich durch Wägen bestimmt werden; bei sehr unreinen Zuckersorten ist zu rathen, ein zweitesmal Probeflüssigkeit aufzugiessen, welche die färbenden Theile so von dem Syrup löst, den krystallisirten Zucker aber ungelöst lässt.

Mittel zur Erkennung verschiedener Zuckerarten in Gemischen und einiger anderer an Zuckerarten vorkommenden Verfälschungen.

Die häufigsten Verfälschungen sind Zusätze von Krümelzucker zu Rohrzucker. Zwar kann es nicht vorkommen, dass raffinirter Rohrzucker in Broden mit Krümelzucker verfälscht werde, dagegen geschieht diess am Rohrzucker und dem sogenannten Koch- und Farinzucker, so wie an dem seit einigen Jahren in Handel kommenden Würfelzucker, und endlich hauptsächlich der vom Rohzucker kommende Syrup wird vielfach mit Stärkezuckersyrup gemischt.

Folgende Reaktionen werden empfohlen, um diese Verfälschungen zu entdecken. Kaum einer derselben, mit Ausnahme der letzten, möchte für sich allein die Bedeutung eines entscheidenden Merkmales zukommen, während das Zutreffen mehrerer derselben als Mittel einen Schluss zu ziehen nicht zu verwerfen ist.

1) Wird eine konzentrirte Rohrzuckerlösung mit reinem geschmolzenem Aetzkali versetzt, bis zum Sieden erhitzt, mit Wasser verdünnt und dann einige Tropfen einer Auflösung von Kobaltchlorid zugefügt, so entsteht sogleich ein blauvioletter Niederschlag, der nach längerem Stehen grünlich wird. Stärkezuckerlösungen geben verdünnt gar keine, mehr konzentrirt schmutzig hellbraune Niederschläge, wenn sie der gleichen Behandlung unterworfen werden, und wenig Stärkezucker, dem Rohrzucker zugesetzt, is im Stande die genannte Reaktion zu verhindern. Auf Rohrzuckersyrup und Stärkezuckersyrup passt diese Reaktion nicht. Milchzucker verhält sich wie Krümelzucker.

2) Man setzt zu dem zu prüfenden Zucker (auch Syrupe lassen sich auf diese Weise prüfen) ungefähr die Hälfte seines Gewichts

konzentrirte Schwefelsäure in kleinen Portionen und bei Vermeidung starker Erhitzung. Nach halbstündigem Stehen verdünnt man mit Wasser, filtrirt, reibt das Filtrat mit kohlensaurem Baryt zusammen und filtrirt aufs Neue. Zeigt das Filtrat Barytgehalt (erkennbar durch einen Zusatz von Schwefelsäure), so soll diess nach *Reich* die Gegenwart von Krümelzucker in der Rohrzuckerprobe beweisen. Das Verfahren gründet sich auf die Existenz der Zuckerschwefelsäure, die sich beim Zusammenbringen von Schwefelsäure und Krümelzucker bildet, während Rohrzucker von Schwefelsäure zerstört wird. Die Zuckerschwefelsäure giebt ein lösliches Barytsalz, darum gilt der Nachweis von Baryt im Filtrat als Beweis ihres Vorhandenseins. *Herzog* bemerkt indess zu diesem Verfahren, dass auch reiner Rohrzucker, der mit Schwefelsäure Ameisensäure bilde, Veranlassung zu löslichen Barytsalzen geben könne, wesshalb die Methode nicht ganz zuverlässig sei.

3) Wenn es sich um den Nachweis von Stärkezucker oder Stärkesyrup handelt, so giebt ein Blick auf dessen gewöhnlichste Darstellungsart ein Mittel zu dessen Erkennung an die Hand. Bei weitem am häufigsten wird er ja durch Schwefelsäure, die nachher mit Kalk abgestumpft wird, gewonnen. Wird ein Syrup oder eine Zuckerlösung filtrirt und dem Filtrat ein lösliches Barytsalz zugesetzt, so entsteht wegen des nie fehlenden Gypsgehalts in solchem Stärkezucker ein starker Niederschlag. Dass Stärkezucker oder Syrup mit Malz (Diastase) gemacht auf diese Weise nicht nachgewiesen werden kann, bedarf keiner weitern Auseinandersetzung.

4) Rohrzucker verbindet sich mit Alkalien ohne merkliche Färbung, Krümelzucker wird aber unter starker Bräunung zerlegt. Die Proben geschehen mit nicht allzu konzentrirten Lösungen von Aetzkali oder Aetznatron in Kochhitze.

5) Nur auf Stärkezucker, d. h. auf Krümelzucker, der aus Stärkmehl gemacht ist, nicht auf Traubenzucker oder Zucker aus Kastanien z. B. anwendbar ist die Probe von *Reich*: den Syrup mit doppeltem Wasservolum zu verdünnen und in absoluten Weingeist zu tröpfeln, bis der etwa gebildete Niederschlag beginnt sich wieder zu lösen. Der Stärkezucker enthält gewöhnlich noch etwas Dextrin, welches in Weingeist unlöslich ist. Gyps findet sich ebenfalls im Niederschlag, wenn dieser (vrgl. Probe 3) im Stärkezucker sich findet.

6) Wird Rohrzuckersyrup mit einer heissgesättigten Lösung von doppeltchromsaurem Kali zum Kochen erhitzt, so erfolgt lebhafte Gasentwicklung, und die Flüssigkeit wird rein grün. Krümelzucker oder Stärkesyrup werden unter gleichen Umständen nicht verändert. Ein Gemisch beider, nur $\frac{1}{8}$ oder $\frac{1}{10}$ Stärkezucker enthaltend, zeigt nicht die Farbenänderung, sondern höchstens gelbliche oder grünbraune Färbung.

7) Das Mittel zur quantitativen Bestimmung von Krümelzucker neben Rohrzucker, von welchem im vorhergehenden § gehandelt ist, die alkalische Kupferlösung kann auch zur Erkennung des Krümelzuckers in Rohrzuckerlösung dienen. Werden einige Cubikcentimeter derselben verdünnt und mit einer Lösung von Krümelzucker zusammengebracht und höchstens bis auf 70° Cels. erwärmt, so wird rothes Kupferoxydul niedergeschlagen, während eine reine Rohrzuckerlösung diess erst bei längerer Einwirkung und höherer Temperatur bewirkt. Nur solcher Rohrzucker, der längere Zeit für sich stärkerer Erhitzung ausgesetzt worden (Gerstenzucker), zeigt ein ähnliches Verhalten wie der Krümelzucker.

Ob ein Rohrzucker aus Zuckerrohr oder Runkelrüben abstamme, ist eine Frage, die nicht selten aufgeworfen wird. Die Härte, Durchscheinenheit, das grössere Korn des Zuckerrohrzuckers geben häufige Anhaltepunkte zur Unterscheidung, jedoch ist bekannt genug, dass es Sorten beider Zuckerarten giebt, die durch kein äusseres Merkmal unterscheidbar sind. Bei dem Mangel zureichender Unterscheidungszeichen mag folgende Notiz hier am Platze sein. Indigschwefelsaures Kali (Indigcarmin) kann nach der Beobachtung von Conditoren mit konzentrirten Lösungen von Rübenzucker nicht stark genug erwärmt werden, um die zum Erstarren nöthige Consistenz zu erhalten, ohne sich zu entfärben. Mit Rohrzuckerlösung erträgt dasselbe die nöthige Temperatur ganz leicht. Es ist wahrscheinlich, dass diess Verhalten auf Gehalt des Rübenzuckers an salpetersauren Salzen, die sich in dieser Temperatur zu zersetzen anfangen, zurückzuführen ist.

§ 154. **Honig.** Es ist nicht unwahrscheinlich, dass verschiedne Honigsorten, auch wenn keinerlei Zusatz angegeben wurde, nicht gleichen Zuckergehalt haben. Um die Werthbestimmung des Honigs vorzunehmen, können mehrere der oben für Zucker angegebnen Methoden dienen.

Das spezifische Gewicht des Honigs an und für sich ist seiner Zähflüssigkeit wegen, die eine vollkommne Entfernung von Luftbläschen, ein leichtes Einsinken der Senkspindeln u. s. w. nicht zulässt, nicht gut ausführbar. Wird aber ein gewisses Gewicht Honig mit seinem doppelten Gewichte Wasser innig gemischt, so erhält man eine zu derartigen Versuchen wohlgeeignete Flüssigkeit. Der Gehalt an Zucker, der dem gefundnen spezifischen Gewichte entspricht, ergiebt sich aus den saccharometrischen Tabellen (siehe Kap. XXVI. Bier). Diese Methode ist für die meisten Zwecke hinlänglich genau.

Die Kupferprobe lässt sich mit Honig ganz wie mit Fruchtzuckerlösungen ausführen; dass auch hierzu starke Verdünnung nöthig ist, bedarf nach dem Obigen keiner Bemerkung. Durch eine dieser Proben lässt sich indirekt auf eine den Werth des Honigs ändernde

Substanz, die wohl diejenige ist, die man am häufigsten in betrügerischer Absicht zugesetzt findet — das Wasser, ein Schluss ziehen.

Dextrin wird zunächst durch seine Unlöslichkeit in Weingeist von etwa 80 % erkannt. Der nach dem Uebergiessen des Honigs mit einem solchen Weingeist und Erwärmen bleibende Rückstand ist zu sammeln, auszuwaschen und näher zu untersuchen.

Eingetrocknet, mit Kalkpulver gemengt und erhitzt, werden ammoniakalische Dämpfe entwickelt, wenn Leim zugegen war. Der Rückstand der alkoholischen Lösung mit wenig Wasser übergossen, zum Kochen erhitzt und wieder erkalten gelassen wird gelatinös erscheinen, wenn Leim vorhanden war.

Dasselbe wird sich weder in kaltem noch heissem Wasser ganz lösen, wenn Tragantschleim, Quittenschleim oder ähnliches dem Honig zugesetzt gewesen ist.

Stärkezucker hält gewöhnlich etwas Dextrin, er wird auf gleiche Weise, wie im vorangehenden § bei der Untersuchung der Verfälschung der Zucker und Syrupe angegeben ist, gefunden. Das Gleiche gilt natürlich auch von Stärkezuckersyrup.

Melasse oder »holländischer Syrup« kann zuweilen, namentlich beim Erwärmen an dem eigenthümlich brenzlichen Geruch erkannt werden, doch ist diess Merkmal unsicher.

Nach *Gottlieb* ist das zuverlässigste Kennzeichen des letztern sein grössrer Aschengehalt und in der Asche der beträchtliche Gehalt an Kochsalz. Abwägen einiger Gramm des fraglichen Honigs, portionenweises Eintragen in ein Platinschälchen unter Erhitzung bis zur Verkohlung, Ausziehen der Kohle mit verdünnter Salpetersäure, Zusatz von einigen Tropfen salpetersaurer Silberlösung zu der filtrirten Lösung wird bei reinem Honig kaum eine Trübung, bei Zusatz von Melasse einen flockigen Niederschlag bewirken.

Stärkmehl oder Mehl bleiben beim Lösen des Honigs in Wasser sowohl als in Weingeist zurück. Beide zeigen die Jodreaktion-Bläuung durch Befeuchten mit weingeistiger Jodlösung. Wie Mehl und Stärkmehl unterschieden werden siehe im nachfolgenden Kapitel.

XXX. Kapitel.

Stärkmehl und Mehl.

§ 155. Es kommen bei Untersuchung des Stärkmehls sowohl als des Mehls eine grosse Menge von Möglichkeiten in Frage, die im Nachfolgenden auf möglichst übersichtliche Art gruppirt sind.

A. Die Gehaltsbestimmung des Stärkmehles und durch diese die Ermittlung seines Werthes wird wohl nicht oft als die zweckmässigste Art der Untersuchung, um so auf die Menge zufälliger oder absichtlicher Beimengungen schliessen zu können, anzusehen sein. Wo indessen dieser Weg passend erscheint, sind die Verfahrensarten, die wir für die Zuckerbestimmung kennen lernten, in etwas modifizirter Gestalt einzuschlagen.

Das Stärkmehl wird durch Behandeln mit Diastase (Malzextrakt) oder Schwefelsäure in Stärkezucker umgewandelt. Hat man die Umwandlung durch verdünnte Schwefelsäure und Kochen, Abstumpfen der Säure mit kohlensaurem Kalk oder Baryt, Filtriren, Auswaschen des Filterrückstandes vorgenommen, so kann in der Flüssigkeit entweder durch Hefe die Gährung eingeleitet und nach der im vorangehenden Kapitel angegebnen Weise die entweichende Kohlensäure bestimmt werden, oder man kann die optische Probe anwenden, oder man kann die Probe mit alkalischer Kupferlösung zu Hülfe nehmen. An dem genannten Orte sind alle Anleitungen zur Ausführung dieser Versuche gegeben.

Es kann dagegen häufiger in Frage kommen die Bestimmung des Stärkmehlgehaltes der Kartoffeln.

Hiefür sind drei verschiedene Wege vorgeschlagen; der erste ist mechanische Ausscheidung des Stärkmehls aus einer nicht zu kleinen abgewognen Menge der Kartoffeln, Sammeln, Trocknen und Wägen desselben. Ueber diese Methode wollen wir, da sie mancher bekannter Abänderungen fähig ist, nichts weiter sagen.

Ein zweiter Weg ist der der Berechnung des Stärkmehlgehaltes aus dem spezifischen Gewicht der Kartoffeln.

Das spezifische Gewicht wird schnell und einfach nach der Weise von *Fresenius* und *Schulze* bestimmt durch Einlegen von etwa 12 gewaschnen Kartoffeln mittlerer Grösse in eine beinahe gesättigte Kochsalzlösung, worin dieselben sich an der Oberfläche erhalten werden, sodann Zumischen von Wasser unter fortwährendem Umrühren, bis die Hälfte der Kartoffeln zu Boden gesunken, während die andere Hälfte noch schwimmt. Das mit einem Aräometer gefundne spezifische Gewicht der Kochsalzlösung ist gleich dem mittleren spezifischen Gewicht der geprüften Kartoffeln.

Nach *Berg* und *Lüdersdorff* wird aus dem gefundnen spezifischen Gewichte der Kartoffeln deren Trockengehalt (Gehalt von fester, trockner Substanz) sowohl, als deren Stärkmehlgehalt gefunden, indem man die gefundene Zahl des spez. Gewichts mit den darunter befindlichen Ziffern der Kolonne I. für den Trockengehalt, und der Kolonne II. für den Stärkmehlgehalt vermehrt.

Spez. Gewicht:

	1,061-1,068	1,069-1,074	1,075-1,082	1,083-1,096	1,097-1,106	1,107-1,114	1,115-1,119	1,120-1,129
I.	16	18	20	22,5	24	26	27	28
II.	9	11	13	15,5	17	19	20	21

Es mag übrigens einigen Autoren zugegeben werden, dass diesem Verfahren nur eine beschränkte Genauigkeit zukomme. Die Umwandlung des Stärkmehls in Zucker und dessen Bestimmung nach einem der angegebnen Verfahren ist indess auch in diesen Fällen zulässig.

§ 156. **Stärke gemengt mit mineralischen Stoffen, Gyps, Alabasterpulver, Kreide, weissem Thon, Schwerspath etc.**

Da der Aschengehalt reiner Stärke, sie sei Kartoffel- oder Getreidestärke, oder von einer fremdländischen Pflanze abstammend, nur sehr gering ist, so ist der einfachste Weg die Einäscherung einer abgewognen Menge der Stärke in einem flachen Gefäss. Der Aschenrückstand wird gewogen; man darf bei einem 1 % übersteigenden Rückstand auf fremde Beimengungen schliessen. Wird mit Wasser übergossen, geschüttelt, filtrirt und die Lösung mit Chlorbaryumlösung versetzt, so giebt dieselbe einen weissen Niederschlag, der in Salzsäure unlöslich ist, falls Gyps oder Alabaster zugegen waren. Das trockne Pulver braust mit Salzsäure übergossen, und die salzige Lösung giebt mit Lösung von kleesaurem Kali einen weissen Niederschlag, wenn Kreide das Verfälschungsmittel war. Thon löst sich in verdünnter Salzsäure nicht oder sehr wenig auf, Schwerspath gar nicht. Eine Probe des (nicht als Gyps erkannten) Rückstandes auf Kohle geglüht giebt eine beim Befeuchten mit Salzsäure nach Schwefelwasserstoff riechende Masse und die salzsaure Lösung trübt sich auf Schwefelsäurezusatz, wenn Schwerspath vorhanden; diess beides erfolgt nicht, wenn Thon das Verfälschungsmittel ist.

Man kann auch zu einem Gemisch von etwa 10 Gramm der Stärke mit 40 Gramm Wasser, das man auf etwa 60° Cels. erwärmt, einen frisch mit lauem Wasser durch längeres Kneten und Durchseihen bereiteten Aufguss von Malz (aus höchstens 5 Gramm Malz) zusetzen und in der genannten, bis höchstens 70° Cels. steigenden Temperatur ½ Stunde bis 1 Stunde stehen lassen, wodurch das Stärkmehl in löslichen Zustand (durch Dextrinbildung) übergeht, sodann mit Wasser verdünnen und filtriren. Der Rückstand auf dem Filter enthält die mineralischen Bestandtheile, so wie Hülsen, wenn dem Stärkmehl etwa Mehl beigemengt war. Die Untersuchung mit der Lupe und die chemische Prüfung, auf gleiche Weise vorgenommen, wie für den Aschenrückstand angegeben ist, entscheiden über die Natur der unlöslichen Theile.

Der Wassergehalt guter Stärke soll 12 % nicht überschreiten. Beim Austrocknen einer abgewognen Menge Stärke über dem Wasserbad soll sie daher wenigstens nicht viel über 12 % verlieren.

Die häufigsten organischen Verfälschungsmittel, die vorkommen, möchten sein:

a) Theilweises oder gänzliches Ersetzen der Waizenstärke durch Kartoffelstärke;

b) Beimengung von Reismehl;

c) Beimengung von Mehl.

a. Unterscheidung der verschiedenen Stärkmehlarten von einander. Hierzu empfiehlt:

1) *Stöckhardt,* die verdächtige, gut getrocknete Stärke im Sonnenlicht mit blossem Auge, oder mit der Lupe zu betrachten; Kartoffelstärke werde sich durch ein eigenthümliches Schimmern der Körner zu erkennen geben, die Waizenstärke aber matt erscheinen. Es habe ferner der Kleister aus Kartoffelstärke dünnere Beschaffenheit und einen eigenthümlichen Geruch.

2) Nach *Redwood* soll die Stärke mit kaltem destillirtem Wasser zusammengerieben und dann filtrirt werden. Das Filtrat der Waizenstärke giebt, mit Jodtinktur versetzt, nur eine gelbe, bis röthlich-gelbe Färbung, das der Kartoffelstärke eine blaue; Mischungen beider werden um so stärker blau, je grösser der Gehalt an Kartoffelstärke.

3) *Mayet* nimmt 5 Gramm der zu prüfenden Stärke, 5 Gramm einer Kalilösung von 25 % Aetzkaligehalt und 60 Gramm Wasser. Er findet: 1) dass reine Waizenstärke eine milchige, undurchsichtige Brühe giebt, die kein Stärkmehl absetzt und in einer halben Stunde noch nicht dicklich wird; 2) dass Kartoffelstärke schon nach einer halben Minute eine dicke, opalisirende Gallerte liefert; 3) dass Arrow-root eine flüssige Masse bildet, die trotz vielen Schüttelns Stärkmehl absetzt, während die überstehende Flüssigkeit klar erscheint.

Gemenge von gleichen Theilen Kartoffel- und Waizenstärke gaben unter gleicher Behandlung nach 2 Minuten eine festwerdende Gallerte, — von 4 Getreidestärke und 1 Kartoffelstärke einen dicken, undurchsichtigen, milchigen Schleim, — von $4\frac{1}{2}$ Getreidestärke und $\frac{1}{2}$ Kartoffelstärke einen undurchsichtigen, milchigen Schleim, nicht so dick wie der vorige, jedoch auch nicht leicht in Tropfen abfliessend, wie der von reiner Getreidestärke.

Alle diese Vorschläge können höchstens Andeutungen geben, wir möchten sie keineswegs als zu weiterem dienlich empfehlen. Bei Untersuchung des Waizenmehls (seiner Verfälschung mit Kartoffelstärke) werden die sichrern Mittel der Unterscheidung von Waizen- in Kartoffelstärke angegeben werden.

b. Die Entdeckung von Reismehl in Kartoffelstärke, oder umgekehrt, geschieht nach *Hänle* 1) durch Befeuchten mit wenig Was-

ser, wodurch das Reismehl einen eigenthümlichen fleischbrühähnlichen Geruch annehme, während der des ebenso behandelten Kartoffelstärkmehls weniger angenehm, galläpfelartig sei; 2) unter der Lupe erscheine das Reismehl als ein undurchsichtiges Pulver, das Kartoffelstärkmehl aber als durchscheinende Körner von verschiedner Grösse.

c. Mehl dem Stärkmehl zugesetzt wird auf die im folgenden § angegebne Weise aufgesucht.

B. Mehl.

§ 157. Die verschiednen Mehlsorten unsrer Getreidearten, namentlich des Waizen, Roggen, der Gerste, sind unter sich ziemlich verschieden; ja selbst von einer und der nämlichen Getreideart können nach Alter, Bodenart, nach der Art der Mahlwerkzeuge und dem Sortirsystem sehr verschiedne Mehlgattungen erzeugt werden. Der Feuchtigkeitsgehalt eines Mehles bedingt gewöhnlich in hohem Maasse die Güte desselben, und zu all' diesen auch unabsichtlich sich ergebenden Abstufungen der Güte eines Mehls gesellen sich die nicht selten vorkommenden absichtlichen Täuschungen durch Beimengen fremder Substanzen. Es handelt sich bei Mehluntersuchungen desshalb gewöhnlich um mehrere Fragen, deren erheblichste sind:

I. Ist das Mehl (vielleicht ursprünglich gut) nicht verdorben?
II. Wie gross ist der Feuchtigkeitsgehalt?
III. Wie viel betragen die Hülsentheile (Kleie) darin?
IV. Sind erdige Beimengungen in grössrer Menge darin enthalten, als von der natürlichen Beschaffenheit des Getreides und der Mahloperation herkommen können?
V. Enthält es andere Mehlarten, als die, wofür es ausgegeben wird?

Die wesentlichen Bestandtheile eines jeden Mehles sind: Stärke, Kleber (stickstoffhaltige Substanz, aus mehrern Körpern bestehend), Dextrin (Stärkegummi — verändertes, in löslichen Zustand übergegangnes Stärkmehl), Zucker, Holzfaser (Cellulose), Wasser, wenig Fettsubstanz und Aschenbestandtheile. Während die Aufgabe, die Güte eines Mehls zu prüfen, sich um die obigen Fragen dreht, geschieht es gewöhnlich nur zu wissenschaftlichen oder agrikultorischen Zwecken, dass man den Betrag jedes einzelnen der aufgezählten Bestandtheile zu ermitteln sucht. Wie man, um diess zu erreichen, zu verfahren habe, findet sich am Schluss dieses Kapitels angegeben.

I. Verdorbnes Mehl zeigt einen stark veränderten Geruch, oft eine ins Mattröthliche ziehende Farbe, gewöhnlich auch einen scharfen, unangenehmen Geschmack. Unter der Lupe finden sich Spuren von Pilzen darin. Diese Veränderungen kommen gewöhnlich nur von zu starker Befeuchtung beim Mahlprozess, von feuchten

Lagerplätzen oder Mangel an Lüftung her. Wichtig ist bei diesem Vorgang namentlich die Veränderung des Klebers, die übrigens auch durch die beim Mahlen bewirkte Erhitzung des Mehles bewirkt worden sein kann. Es giebt ganz unverfälschte Mehlsorten mit normalem Klebergehalt, die sich zum Brodmachen ungeeignet zeigen. Es ist also in solchen Fällen nicht die Menge des Klebers, sondern seine Qualität, die untersucht werden muss.

Dem Kleber zunächst kommt die Eigenschaft des Getreidemehls zu, mit Wasser einen zusammenhängenden zähen Teig zu bilden. Diese Eigenschaft aber büsst der Kleber bei der Verderbniss des Mehles leicht ein. Man kann annähernd über die gute Beschaffenheit des Mehles, beziehungsweise des Klebers, sich Licht verschaffen, wenn man eine kleine Portion desselben mit so viel Wasser innig knetet, als zum Teigmachen für Gebäcke gebraucht wird, und die Elastizität des Teiges durch Druck mit den Fingern prüft. Diese Elastizität ist aber z. B. bei dem Mehl des Waizen grösser, als beim Roggenmehl, eine geringe Zähigkeit kann darum eben so gut einen Zusatz fremden Mehles, als der Verderbniss des unverfälschten Mehles zugeschrieben werden, worüber durch einen kontrolirenden Versuch (siehe unten) zu entscheiden ist. Wie viel oder wie wenig Zuverlässiges die Probe auf die Zähigkeit und Elastizität haben mag: es ist auf dieselbe von dem Pariser Bäcker *Boland* ein Instrument, Mehlgütemesser (Aleurometer), gegründet worden, das nach einigen französischen chemischen Notabilitäten ganz brauchbare Angaben liefern soll. Dasselbe besteht in einem 15 Centimeter langen, 2—3 Centimeter weiten Kupferzylinder, der unten einen wegnehmbaren Boden, oben einen durchbohrten Deckel hat, durch welchen ein senkrechter, in 25 Grade eingetheilter, leicht verschiebbarer Stab geht, an dessen unterm Ende sich eine der Weite des Zylinders entsprechende Platte befindet. Zwischen dieser Platte und dem Boden des Zylinders ist ein hohler Raum von der Höhe der Skale, zur Aufnahme des Klebers bestimmt. Diese ganze Vorrichtung hängt in einem mit Oel gefüllten, von unten mit einer Weingeistflamme heizbaren Gefässe.

Der Erfinder des Apparates schreibt zur Prüfung des Mehls einen doppelten Versuch vor. Er bringt mit der Elastizität des Klebers dessen wasserbindende Kraft in Zusammenhang und bestimmt daher gleichzeitig diese. Zu dem Ende knetet er 30 Gramm des Mehles mit 15 Grammen Wasser zuerst in einer Untertasse, sodann in der Hand, und lässt gleichzeitig einen dünnen Wasserstrahl so lange auf den Teig fliessen, bis dasselbe klar abläuft. Der in der Hand zurückgebliebne Kleber wird stark zwischen den Fingern gepresst und gewogen. (*Boland* fand, dass guter Kleber beinahe doppelt so viel Wasser chemisch aufnehmen kann, als sein eignes Gewicht im trocknen Zustande beträgt.) Von dieser Masse werden 7 Gramm genommen, zu einer Kugel geformt

und in den untern Theil des mit Oel ausgeriebnen Zylinders gebracht. Das Oel wird auf 150° Cels. erhitzt, was an einem eingesenkten Thermometer abgelesen wird, sodann der Kupferzylinder eingehängt. Man erhitzt noch 10 Minuten lang, und nach weitern 10 Minuten liest man den Grad an dem senkrechten Schieber ab, bis zu welchem dieser über den Deckel des Gefässes hinaufgeschoben worden ist. Ein Mehl, dessen Kleber bei dieser Behandlung gar nicht bis zu der Schieberplatte sich aufbläht, taugt gar nicht zum Backen; je weiter der Schieber gehoben wird, um so besser ist das Mehl.

Bei diesem Verfahren ist nicht ausser Acht zu lassen, dass es nur für Waizenmehl geeignet ist, da das Roggen- und Gerstenmehl keinen zusammenhängenden Kleber liefern, sondern diesen mit dem Stärkmehl fortspühlen lassen.

Es sind mehrere Vorschriften vorhanden, den Klebergehalt des Getreides zu bestimmen, sie können aber über die Frage der Verderbniss des Mehles wenig Aufschluss geben, und werden desshalb unter den Mitteln aufgezählt, die anzuwenden sind, um Verfälschungen zu entdecken.

II. Man hat in grossen Reihen von Versuchen gefunden, dass der Feuchtigkeitsgehalt guter Mehlsorten selten unter 12 Gewichtsprozente geht, dass aber auch 18 % noch ein Verhältniss ist, bei welchem man nicht auf absichtlichen Wasserzusatz schliessen kann. Was über diese Zahl hinausgeht, möchte dagegen weder aus dem natürlichen Wassergehalt des Getreides noch aus der Nothwendigkeit des Befeuchtens beim Mahlprozess (nach der ältern, jetzt noch gewöhnlichen Art) ableitbar sein. Das Mehl verliert zwar bei 100° Cels. nicht alle Feuchtigkeit; behufs technischer Bestimmungen möchte jedoch die Anwendung dieser Temperatur (der Trockenkasten [s. Kap. I]) mehr zu empfehlen sein, als eine höhere.

III. Die Kleie, zwar vorzugsweise aus der Hülse des Kerns bestehend, ist nie frei von anhängenden Mehlbestandtheilen; bei dem gewöhnlichen Verfahren der Kleiengehaltsbestimmung würden aber nur die trocknen Hülsen bestimmt, man muss also den mittleren Gehalt normaler Kleiensorten an trockner Hülse und Feuchtigkeit kennen, um aus der trocknen Hülse*) auf die Kleienmenge schliessen zu können.

Wetzel und *Haas* fanden als das Mittel ihrer Versuche, dass 100 Theile trockner Roggenhülse 269 Theilen Roggenkleie, und 100 Theile trockner Waizenhülse 200 Theilen gewöhnlicher Waizenkleie entsprechen.

Die Bestimmung der Hülsentheile geschieht durch Abwägen von 100 Gramm Mehl, Uebergiessen mit Wasser in einer Porzellanschale

*) Trockne Hülse ist nicht zu verwechseln mit Holzzellensubstanz; siehe unten Zerlegung des Mehls in seine Bestandtheile.

und Erwärmen auf dem Wasserbad, Abschütten des gelösten Theils auf ein Haarsieb, neues Aufgiessen warmen Wassers, Erwärmen, Abgiessen und Fortfahren auf diese Weise, bis die Flüssigkeit klar abläuft, Sammeln des Rückstandes und Austrocknen bei etwa 100^0 Cels.

Wetzel und *Haas* fanden, dass in 100 Theilen guten Roggenmehls 13 Theile trockner Hülsen zurück bleiben (das entspräche nach Obigem nahezu 35 % gewöhnlicher Kleie). Zu einem Versuche der Art möchte aber, weil die Mühlgebräuche an manchen Orten vielleicht andern Kleiengehalt bedingen, zu rathen sein, einen Parallelversuch mit normalem Mehl zu machen.

Man kann bei diesen Versuchen auch auf die Art der Kleie schliessen, da Waizenkleie nach dem Austrocknen hellgelb, Roggenkleie dunkler erscheint.

Wichtig ist noch für Broduntersuchungen, dass ein absichtlich mit Kleie versetztes Brod viel mehr Wasser bindet als gewöhnliches, dass also der Betrug sich verdoppelt. *Wetzel* und *Haas* glauben annehmen zu können, dass jedem Prozent zugesetzter Kleie auch ein Mehrbetrag von 1 Prozent Wasser entspreche.

IV. Erdige Beimengungen werden durch Einäscherung einer abgewognen Mehlmenge bestimmt. Es ist dabei nicht zu übersehen, dass ausser den Aschenbestandtheilen des Getreides zufällige Sandtheilchen von ungenauer Reinigung, und Steinstaub vom Mühlstein dem Mehl beigemengt sein kann; von diesem letztern wird als Ergebniss vieler Untersuchungen angegeben, dass er bis auf 1 Loth im Zentner Mehl, sehr selten darüber, häufiger weniger betragen soll. Diess ist jedenfalls so wenig, dass es den Verdacht eines absichtlichen Zusatzes ausschliesst. Der Aschengehalt der Getreide überschreitet zwar den obengenannten Betrag; in Waizenmehl und Roggenmehl steigt er aber kaum über 1 % (Mehl mit der Kleie enthält ungefähr das Doppelte), im Gerstenmehl bis etwa 1½, im Hafermehl ohne Kleie bis 2 %, so dass man mit Hinzurechnung zufälliger erdiger Theile annehmen darf: ein Mehl, das nicht mehr als 2 % unverbrennlicher Bestandtheile enthält, sei nicht absichtlich verfälscht. Das Einäschern wird zweckmässig in einer flachen Platinschale über der Gas- oder Weingeistlampe vorgenommen, die Abwägung des Mehls und des Rückstandes geschieht in der Schale selbst.

Die Zusätze mögen dieselben sein wie bei Stärkmehl angegeben, Gypsmehl, Alabasterpulver, Kreide, Schwerspath, Thon (einen fast unglaublichen Zusatz mineralischer Stoffe giebt *Chevalier* als in Paris vorgekommen an, nämlich 4 % Aetzkalk zu verdorbenem Mehle) und sind auf die nämliche Weise näher nachzuweisen, wie im vorhergehenden § angegeben.

V. Unter den Verfälschungen mittelst anderer Mehlarten sind die erheblichsten:

a) Zumischung von Kartoffelstärkmehl;
b) Zumischung von Mehl der Hülsenfrüchte, des Buchwaizens, Mais, Reis und Leinsaamenmehls zu Getreidemehl;
c) Zumischung wohlfeilerer Getreidemehlsorten zu theurern, z. B. des Roggenmehls zu Waizenmehl.

a. Waizenmehl und Kartoffelstärke.

Das Mehl der Getreide unterscheidet sich von dem Stärkmehl durch den Klebergehalt. Man kann aber desshalb doch nicht die Grösse des Klebergehalts als ein Anzeichen auf Stärkmehlzusatz benützen, und zwar, 1) weil er in einer und derselben Getreideart beträchtlich variirt; 2) weil Zusatz andrer, kleberfreier Stoffe eben so vermindernd wirken muss, als Stärkmehl.

Den Bemühungen namentlich französischer Chemiker ist es gelungen, hinlängliche Unterschiede zwischen den Stärkmehlkörnchen der Getreide (namentlich des Waizens, dessen Mehl zumeist mit Kartoffelstärke verfälscht vorkommen kann) und der Kartoffel aufzufinden. *Lecanu* vereinigt die stichhaltigen darunter zu einem Verfahren, um aus Gemengen beider Stärkearten die Kartoffelstärke nachzuweisen.

Man knetet das fragliche Mehl mit 40 Gewichtsprozent Wasser zu einem gleichförmigen Teig, lässt einen dünnen Wasserstrahl darüber laufen, bis bei fortdauerndem Kneten dieses klar abläuft, rührt das Waschwasser gut um und seihet durch ein sehr feines Sieb, so dass die Kleietheilchen zurück bleiben. Die Flüssigkeit wird in ein kegelförmiges Glas geschüttet, und ehe sie vollkommen klar ist, wird das über dem Bodensatz befindliche trübe Wasser in ein andres Gefäss gegossen, der Bodensatz mit eben so viel frischem Wasser angerührt, wieder gewartet, bis ein zweiter Bodensatz sich gebildet hat, von dem die noch trübe Flüssigkeit abgeschüttet wird, und das Nämliche 5—6mal wiederholt. Man hat so sechs Flüssigkeiten gewonnen, wovon die letzterhaltene die Theilchen enthält, die sich am schnellsten absetzen. Die endlich in all den Gläsern sich sammelnden Niederschläge werden einzeln untersucht. Der letzterhaltene wird, getrocknet und mit blossem Auge oder der Lupe betrachtet, falls Stärkmehl zugegen ist, einen Schimmer, ähnlich zerriebenem weissem Zucker zeigen, während die bei den ersten Schlämmungen suspendirt gebliebnen Theilchen feine matte Pulver darstellen. Die mittleren Flüssigkeiten setzen Pulver ab, welche Zwischenstufen des Ansehens der beiden beschriebnen darstellen. Es fällt nämlich am leichtesten aus einem Gemenge von Stärke und Waizenmehl erstere nieder, und nimmt in dem Bodensatz die tiefste Schichte ein, weil sie meist viel grössre Körner hat als das Waizenmehl; die

mittlern Schichten enthalten die kleinern Kartoffel- und grössern Waizenstärkekörner, die oberste Schichte enthält nur feinere Waizenstärkekörner. Unter dem Mikroskop wird die Kartoffelstärke grössre, mehr rundliche oder ovale, die Waizenstärke kleinre, häufig von der rundlichen Gestalt abweichende Formen zeigen (siehe Fig. 62 und Fig. 63).

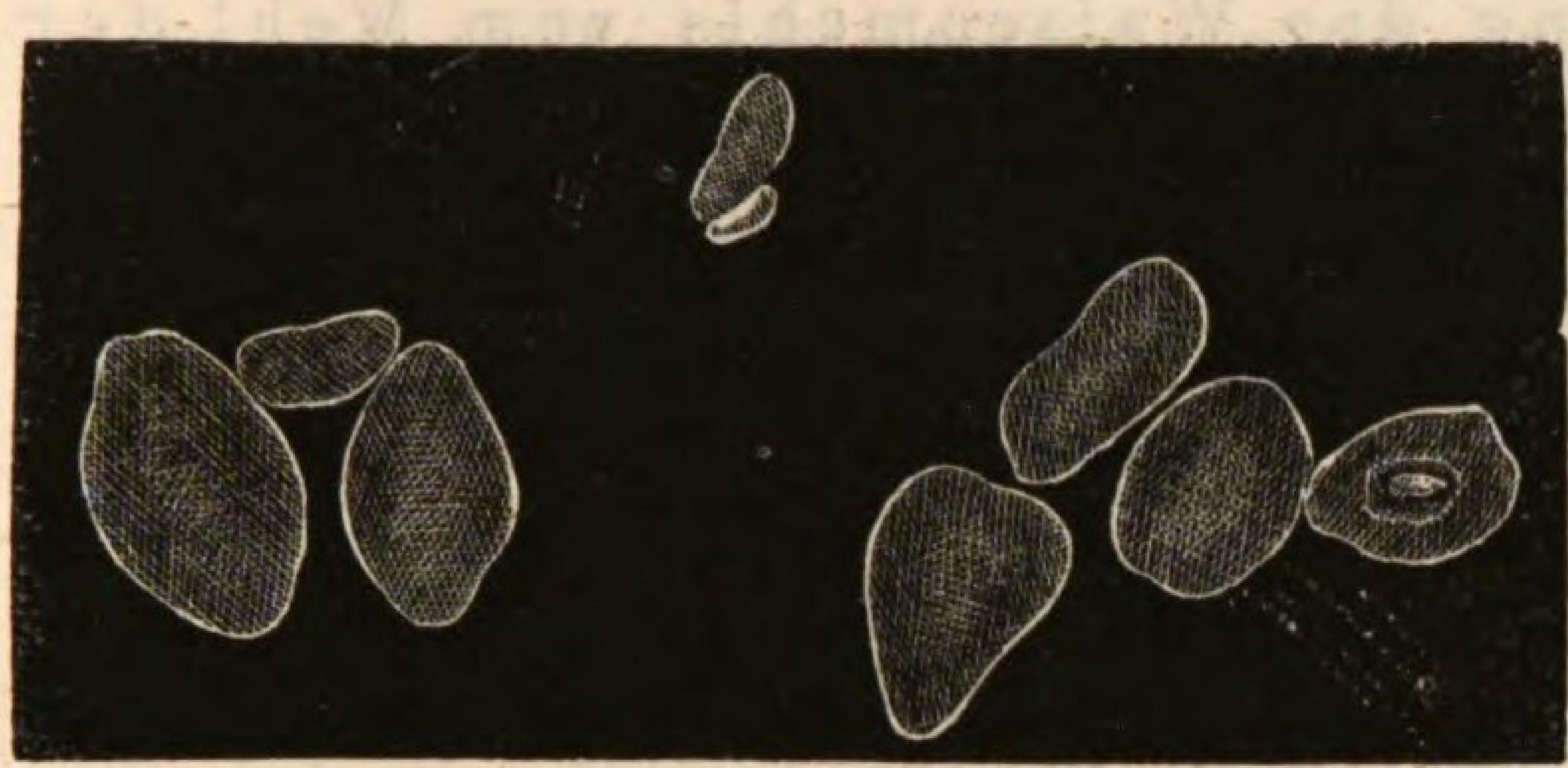


Fig. 62.



Fig. 63.

Man bringt nun eine kleine Portion der ersten und eine eben so grosse der letztern Niederschläge auf zwei Uhrgläser, übergiesst jede mit ihrem dreissigfachen Gewicht einer Lösung, die auf 100 Grm. Wasser 1,75 Grm. Aetzkali enthält, und rührt mit einem Glasstabe um. Eine Kalilösung von dieser Konzentration wirkt sehr verschieden auf Kartoffel- und Waizenstärke ein. Die Kartoffelstärke schwillt stark an und wird gallertartig, bei grössrem Zusatz der Flüssigkeit erscheint sie wie in völliger Auflösung. Die Waizenstärke wird von dieser Kalilauge fast nicht angegriffen, sie quillt nicht auf, die Körner scheiden sich bei Vermehrung der Flüssigkeit am Boden aus. Diese Beobachtung ist von *Payen* zuerst gemacht worden, und giebt wohl das zuverlässigste Mittel der Unterscheidung von Kartoffel- und Waizenstärke ab. Wird ein kleiner Antheil der so behandelten Kartoffelstärke unter das Mikroskop gebracht, so erscheinen die Körner derselben 5—6mal grösser, als vor der Einwirkung der Kalilauge, während die Waizenstärkekörner nicht verändert erscheinen. Diess zeigt sich zumal dann ganz deutlich, wenn man zu den auf angegebne Art behandelten Proben etwas Jodwasser setzt, dem ein wenig Salzsäure zugefügt worden, wodurch die Stärkmehlkörner sich bläuen und schärfer sichtbar werden.

Man kann das *Payen*'sche Mittel auch so anwenden, dass man das verdächtige Mehl mit der Kalilösung von angegebner Konzentration in einem Glase schüttelt, wobei die Waizenstärke bei gehöriger Flüssigkeitsmenge sich zu Boden setzt, während die Kartoffelstärke eine mehr oder minder dünne Gallerte giebt. Es kann auch die gut durcheinandergeschüttelte Masse in ganz dünner Schicht unter das Mikroskop genommen und mit salzsäurehaltigem Jodwasser befeuchtet werden, wobei die

Kartoffelstärkmehlkörner sich durch ihren viel grössern Durchmesser zu erkennen geben.

b. Getreidemehl gemischt mit Mehl von Hülsenfrüchten (Bohnen, Schminkbohnen, Erbsen, Wicken, Linsen), oder mit Mais, Reis, Buchwaizen, Leinsamenmehl.

1) Unterscheidung des Waizenmehls vom Mehl der Hülsenfrüchte.

Auch die hieher gehörigen Beobachtungen mehrerer Chemiker ordnete *Lecanu*, der sich überzeugte, dass jedes einzelne trügen könne, dass aber alle zusammengenommen bei einem systematischen Untersuchungsverfahren ganz sichere Resultate geben.

Das Mehl wird zu Teig angemacht und dieser unter einem dünnen Wasserstrahl in einem Leinwandläppchen geknetet, bis die Flüssigkeit klar abläuft.

Man beobachte hier vorläufig:

a) ob der Teig nicht einen von gutem Mehlteig abweichenden Geruch zeige;

b) ob derselbe nicht ein eigenthümlich fettiges Ansehen habe;

c) ob das Waschwasser nicht seifenlösungartig sei;

d) ob der zurückbleibende Kleber den rechten Glanz, Zähigkeit und Bindsamkeit habe.

Die Waschwasser werden gesammelt, stark geschüttelt und in zwei Theile getheilt, wovon der eine bei einer Temperatur von 20—30^0 Cels. ruhig stehen gelassen wird, um beobachten zu können, ob nicht stinkende Fäulniss darin sich kund giebt, was bei Waizenmehl, das von seinem Kleber befreit ist, nicht stattfindet, indem in der Flüssigkeit nur Milchsäure gebildet wird.

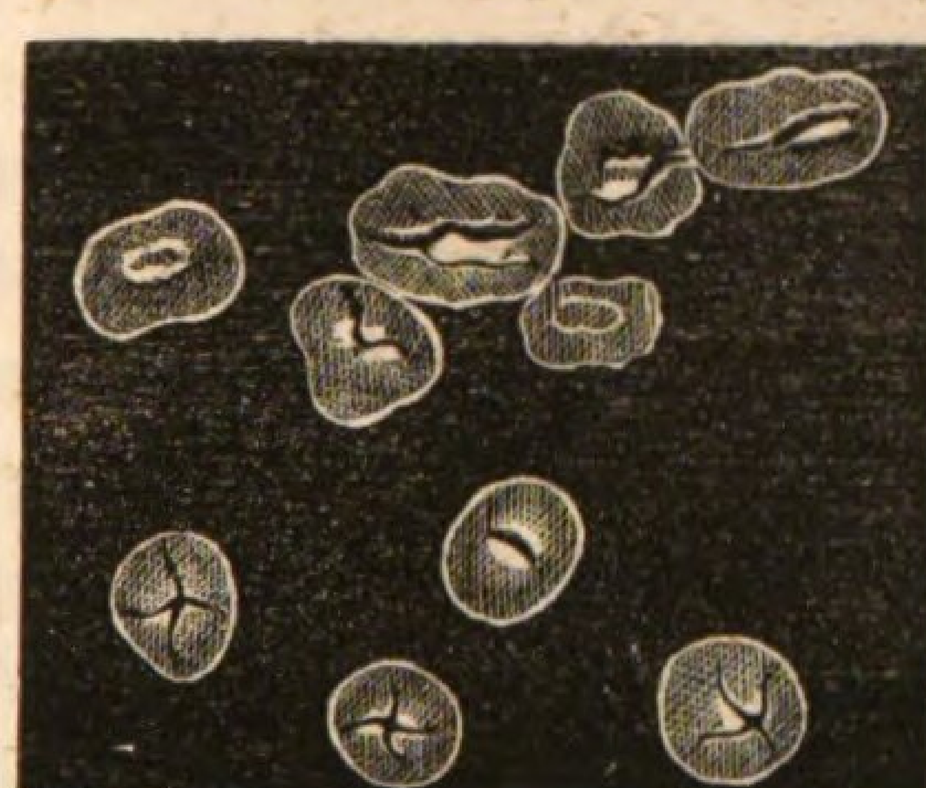
Die andere Hälfte des Waschwassers wird mit noch mehr Wasser, dem etwas Aetzammoniak zugesetzt worden, verdünnt, nach dem Absetzen der Mehltheile filtrirt, auf dem Wasserbad eingedampft, bis ein Häutchen auf der Oberfläche sich zu bilden anfängt. Nach dem Erkalten wird wieder filtrirt, um geronnenes Eiweiss abzuscheiden, und der klaren Lösung tropfenweise Essigsäure in geringem Ueberschuss zugesetzt. Ist das Mehl irgend einer Hülsenfrucht zugegen gewesen, so hatte sich das derselben eigenthümliche Legumin gelöst, und wird durch Essigsäure gefällt. Die Erscheinung eines Niederschlages reicht aber nicht hin, um zu behaupten, dem Mehl sei ein leguminhaltiges Mehl beigemischt worden, denn nach *Louyet* erfolgt unter ähnlichen Umständen auch ein Niederschlag, wenn das Getreidemehl Buchwaizenmehl, Colzakuchenmehl, Maismehl oder selbst nur etwas Chlornatrium zugemischt enthält; es ist vielmehr nöthig, den erzeugten Niederschlag auf einem Filter zu sammeln, auszuwaschen und zu prüfen, ob er:

a) farblos, geruch- und geschmacklos,
b) durch Austrocknen hornähnlich, hart und durchscheinend sei;
c) nicht gebläut werde durch Jodwasser;
d) nicht löslich sei in kaltem, noch kochendem Wasser;
e) ebenfalls unlöslich in Alkohol; dagegen
f) löslich in Aetzkali und Ammoniak, und daraus durch Salzsäure, Salpetersäure und Essigsäure fällbar, — alles Eigenschaften, die das Legumin charakterisiren.

Der Absatz aus den Waschwassern wird in zwei Theile getheilt, und die kleinere Hälfte auf Uhrgläser vertheilt, auf welchen eine Portion von Aetzkalilösung (von 10 % Kaligehalt), eine andere mit etwas verdünnter Salzsäure angerührt wird. Hierdurch löst sich das Stärkmehl und der Rückstand wird auf Glasplättchen unter das Mikroskop bei etwa 300facher Vergrösserung gebracht. Bei Gegenwart von Hülsenfrüchtenmehl zeigen sich Trümmer des Zellgewebes, das netzförmig erscheint. (Fig. 64.)


Fig. 64.

Die grössere Portion des Bodensatzes wird mit Wasser angerührt, nach einiger Zeit die noch nicht ganz klare Flüssigkeit vom Bodensatz abgeschüttet, dieser aufs Neue mit Wasser übergossen und nach unvollständigem Niederfallen der Mehltheile die trübe Flüssigkeit wieder beseitigt, und fortgefahren, bis etwa 6 verschiedene Flüssigkeiten gewonnen sind. Die letzte enthält diejenigen Theilchen, die bei allen Schlämmungen zuerst niederfielen. Der Bodensatz daraus wird gesammelt und feucht unterm Mikroskop untersucht. Er enthält die von den Hülsenfrüchten herstammenden Stärkmehltheilchen, die ziemlich viel grösser als die der Waizenstärke sind. In so weit haben diese Aehnlichkeit mit der Kartoffelstärke, aber unterschieden sind sie von derselben durch eine Längsspalte oder eine gekreuzte Narbe, welche die meisten derselben zeigen. (Fig. 65.)


Fig. 65.

Zu diesen Merkmalen gesellt sich ein weiteres, von *Fresenius* entdecktes, auf der verschiedenen Beschaffenheit der Waizenmehlasche und der Asche der Leguminosen beruhend.

Nach ihm bemerkt man die Beimischung von Mehl der Hülsenfrüchte zu Waizenmehl daran, dass die Asche des Gemischs zerfliesslich ist, mit Curcumapapier alkalisch reagirt, dass ferner ihre Lösung mit Lösung salpetersauren Silberoxyds versetzt einen Niederschlag erzeugt, der nach mehrtägiger Einwirkung des Lichtes sich bläut (Chlorsilber, von Chlorverbindungen, die im Waizen fehlen, in den Hülsenfrüchten aber

vorhanden sind, herrührend), während reine Waizenmehlasche körnig, sandig erscheint, mit Wasser angerührt wohl das geröthete Lacmuspapier, nicht aber das Curcumapapier verändert, und mit Silberlösung einen sich nicht verändernden weissen Niederschlag erzeugt. Der mit der Lösung von Roggenmehlasche erfolgende Silberniederschlag wird zuweilen höchstens graulich, von kleinen Mengen nicht immer im Roggen vorkommender Chlorverbindungen herrührend.

Louyet fügt diesen Wahrnehmungen hinzu, dass auch die Menge der Asche Anhaltspunkte gewähren könne, da getrocknetes altes Waizenmehl immer unter 1 Prozent (Roggenmehl etwa 1 %), dagegen Bohnen und Erbsen 3 % Asche enthalten, so dass ein Zusatz von 10 % Erbsenmehl zu Waizenmehl schon den Aschengehalt des letztern merklich vermehren müsse. Er glaubt (neben andern Merkmalen mag seine Notiz benützt werden), ein Aschengehalt des Waizenmehls über 1 %, aber unter 2 %, führe auf die Annahme des Zusatzes von Hülsenfrüchtenmehl und schliesse die einer Beimengung von erdigen Stoffen aus, da sie doch wohl nur in grösserem Betrag als 1 % absichtlich beigemengt sein würden.

Für Entdeckung von zwei Arten von Hülsenfrüchten, nämlich Wicken und Weissbohnen, ist eine Beobachtung von *Donny* wichtig. Er bemerkte bei einem Waizenmehl, das (nicht unter 5 % nach *Louyet*) Wicken- oder Weissbohnenmehl enthält, dass, wenn man dasselbe in dünner Schichte in eine Porzellanschale streue, so dass die Wände damit belegt, die tiefste Stelle des Bodens aber frei ist, und man einige Tropfen Salpetersäure auf den Boden der Schale zum Verdunsten bringe, sowie unmittelbar nach ihrer Verdunstung wenig Aetzammoniak in die Schale giesse, rothe Flecke in dem Mehle sichtbar werden, welche die Stellen verrathen, wo Wicken- oder Weissbohnenmehl liegt. Noch vollkommner trete die Reaktion ein, wenn man ein alkoholisches Extrakt aus dem verdächtigen Mehl bereite, diess in einer flachen Porzellanschale in dünner Schichte ausbreite, auf 100° Cels. erwärme und dann nach einander den Dämpfen von Salpetersäure und Ammoniak aussetze. Auch kann der alkoholische Auszug auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, mit Aether behandelt und nur der in Aether unlösliche Rückstand unter Luftzutritt mit salpetersauren und Ammoniakdämpfen behandelt werden. Dieser Rückstand färbt sich unter den genannten Umständen amaranthroth.

2) Unterscheidung des Waizenmehls von Reis-, Mais- und Buchwaizenmehl.

Die Unterscheidung ist nur mittelst einer guten Lupe (ein Mikroskop ist nicht unerlässlich nöthig) möglich; das Mehl dieser drei Samenkornarten erscheint nicht in rundlichen, sondern in scharfeckigen, unregelmässigen und gewöhnlich etwas grössern Körnchen, als die des Waizenmehls.

Das Maismehl ist ferner dadurch charakterisirt, dass, wenn es mit verdünnter Salpetersäure behandelt, dann mit verdünnter Sodalösung übergossen wird, es nach der Beendigung des Aufbrausens orangegelbe Färbung annimmt, die auch in seinen Mischungen mit Waizenmehl erkennbar ist.

3) Unterscheidung des Getreidemehls von Leinsamenmehl.

Um diese, wohl nur bei geringen Mehlsorten vorkommende Verfälschung zu entdecken, soll man ein wenig von dem Mehle auf einer Glasplatte mit Aetzkalilösung (von 14 % Aetzkaligehalt) anrühren und unter einer guten Lupe oder dem Mikroskop betrachten; es zeigen sich bei dieser Behandlung eine Menge kleiner, scharfeckiger, meist röthlicher und glänzender Körperchen, von den Hülsen des Leinsamens herrührend, die so charakteristisch sind, dass man keinen Zweifel an dem Betrug haben kann, wenn sie auftreten.

Ein zweites Verfahren ist folgendes: das fragliche Mehl mit Aether zu schütteln, die klare Flüssigkeit vom Bodensatz abzugiessen, zu verdampfen, bis ein dickflüssiger Rückstand bleibt, zu welchem einige Tropfen frisch bereiteter Lösung von Quecksilber in überschüssiger Salpetersäure gesetzt werden, die ein Erstarren der Flüssigkeit zu einer röthlichen Masse hervorbringen, wenn sie aus Leinöl besteht, was bei Zumischung von Leinsamenmehl zum geprüften Mehl nothwendig in dem ätherischen Auszug sich finden muss.

c. Waizenmehl und Roggenmehl. Ein auch den Stärkmehlkörnern der Hülsenfrüchte eigenthümliches Verhalten zeigen die mit Wasser benetzten Roggenstärkekörner; es finden sich, unter dem Mikroskop betrachtet, darauf kleine längs- und kreuzförmige Spalten. Nebst diesem Merkmal verräth sich das Roggenmehl durch seine weniger weisse Farbe, seinen eigenthümlichen Geruch und Geschmack und den Mangel an Bildsamkeit.

Bamihl giebt ein Verfahren an, um zu entscheiden, ob im Roggenmehl sich Waizenmehl finde (es wird Waizenmehl dem an manchen Orten geringer besteuerten Roggenmehl zugesetzt, um ein nur als Roggenmehl versteuertes feineres Mehl zu erhalten). Man nehme nach ihm eine trockne Waizenkleie, die man einige Tage in Wasser eingeweicht stehen lässt, bis sie säuerlich riecht, wasche sie mehreremale mit reinem Wasser aus und trockne sie recht aus. Ein Loth des zu prüfenden Mehls wird mit zwei Theelöffeln voll von dieser Kleie und dem nöthigen Wasser zu einem Teig angerührt; diesen Teig legt man in ein Stückchen feiner seidener Müllergaze, formt einen Beutel daraus und umhüllt diesen mit einem zweiten Stück solcher Gaze, so dass es zwei Beutel in einander darstellt, wovon der äussere den innern nur locker umschliessen darf. Die Oeffnung der Beutel fasst man fest in der linken Hand

und knetet mit der rechten unter Wasser, bis diess nicht mehr milchig abfliesst. Es wird nun der äussere Beutel vom innern weggezogen und letzterer geöffnet.

Die Kleie im Innern desselben zeigt sich in der Handfläche bildsam, wenn das Mehl aus reinem Waizenmehl bestand, oder aus solchem, dem weniger als 50 % Roggenmehl zugemischt worden. Man findet ausserdem auf der äussern Fläche des innern und auf der innern Fläche des äussern Beutels Kleber anhängend. Es ist um so mehr Kleber zwischen den Maschen des innern Beutels hindurchgetreten, je mehr Roggenmehl dem Waizenmehl zugemischt ist, und bei Ueberschuss von Roggenmehl bleibt bei der Kleie fast gar kein Kleber zurück, sondern derselbe hängt an den Flächen zwischen beiden Beuteln an. Das Roggenmehl, dessen Kleber selbst keine zusammenhängende Masse bildet, hat also noch daneben Einfluss auf den Kleber des Waizenmehls, indem es denselben theilweise durch die feinen Maschen der Gaze führt. Dieses Verfahren, mehr geeignet, Waizenmehl in Roggenmehl zu entdecken, giebt insofern einen Anhaltspunkt für die umgekehrte Absicht, dass man den in der Kleie zurückgebliebnen und den an den Zeugwänden hängenden Kleber gesondert sammeln, und die Menge bestimmen kann, woraus man Andeutung über Roggenmehlzusatz bekommt, da diess den Betrag des bei der Kleie zurückbleibenden Klebers auf Kosten des durch die Gaze hindurchgespühlten vermindert. Andere Mittel der Nachweisung von Roggenmehl in Waizenmehl sind unseres Wissens nicht bekannt geworden; die vorhandnen scheinen, was nicht zu verkennen, noch unzureichend zur Erlangung präziserer Ergebnisse.

§ 158. Ueber die Untersuchung des Brodes ist nichts Neues hinzuzufügen; die meisten Verfälschungen werden dem Mehl schon zugesetzt, und sind in der Brodkrume auf ähnliche Weise wie im Mehl zu ermitteln.

Zuweilen soll dem Teig Kupfervitriol zugesetzt werden, oder auch Alaun; diese Salze werden am sichersten in der Asche aufgesucht. Ihr Vorkommen möchte indess sehr selten sein, und es wird auf Kap. III in Betreff ihrer Erkennung verwiesen.

§ 159. Zerlegung des Mehls in seine nähern Bestandtheile.

Die Feuchtigkeit wird durch Austrocknen (im Trockenkasten Fig. 15, S. 13) wo möglich bei einer wenige Grade über 100° Cels. stehenden Wärme vorgenommen.

Die Fettsubstanz. Man übergiesst getrocknete, abgewogene Mengen des Mehls mit wasserfreiem Aether und schüttelt öfter; nach längerer Digestion wird der Aether abgegossen, und bei gelinder Wärme verdunstet, der Rückstand wird als Fett bestimmt.

Dextrin (Stärkegummi) wird durch längeres Behandeln einer ab-

gewognen Mehlmenge mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur ausgezogen, die Flüssigkeit über dem Wasserbad abgedampft und der Rückstand gewogen. Dieser enthält gewöhnlich etwas stickstoffhaltige Substanz, deren Menge (nicht gross) durch die Elementaranalyse (siehe Kap. XIX) bestimmt werden muss, wenn man diess für nöthig hält.

Stickstoffhaltige Substanzen (Kleber). Nur im Waizenmehl lässt sich das, was man Kleber nennt, durch Kneten unter Zufliessen von Wasser zu einer Masse vereinigen und dem Gewichte nach bestimmen. Diese Bestimmung kann aber da selbst nicht als eine genaue gelten, da ein Theil des Klebers immer weggespühlt wird, und dagegen Kleie, so wie Fettsubstanz mit der zusammengeballten Masse vereinigt bleiben. Eine genauere Methode wäre: den Stickstoff in der Form von Ammoniak nach der Art zu bestimmen, wie Kap. XIX (Elementaranalyse) angegeben ist, und daraus der Gehalt an stickstoffhaltigen Substanzen zu berechnen. *Peligot* rechnet auf je 16 Theile gefundnen Stickstoffs 100 Theile eiweissartiger Materie.

Stärkmehl. Eine abgewogne Menge des von Dextrin durch Wasser und von Fettsubstanz durch Aether befreiten Mehls wird mit Wasser und einigen Prozenten Schwefelsäure gekocht, bis keine Bläuung durch Jodtinktur mehr erfolgt, die Lösung verdünnt und mit kohlensaurem Baryt geschüttelt, bis keine saure Reaktion mehr zu beobachten ist, sodann filtrirt und mit Wasser gut nachgewaschen, das Filtrat auf dem Wasserbad verdampft, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgt. Der Rückstand ist Krümelzucker, von welchem je 18 Gewichtstheile 16 Gewichtstheilen Stärkmehl entsprechen. Es kann indessen die Bestimmung des Stärkmehls auch auf anderm Wege geschehen, durch den Unterschied nämlich des Gewichts einer gewissen Portion Mehl und der Summe aller anderen darin gefundnen Bestandtheile, die nicht Stärke sind.

Die Zellensubstanz wird bestimmt durch Uebergiessen des Mehls mit englischer Schwefelsäure, die mit etwas mehr als ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt worden, und Stehenlassen während 24 Stunden, sodann Erwärmen im Wasserbad, bis die saure Flüssigkeit durch Wasserzusatz nicht mehr getrübt wird, Verdünnen mit Wasser, Filtriren und Auswaschen des Filterinhalts mit warmem Wasser, Trocknen bei 100^0 Cels. und Wägen.

Mineralbestandtheile. Die Einäscherung des Mehls kann in einer flachen Platinschale über der Weingeistlampe oder Gasflamme geschehen.

Ueber die Abwägung des Rückstandes ist nichts Besonderes zu sagen, man vergl. *b.* Stärkmehl.

XXXI. Kapitel.

Milch.

Die Milch der Säugethiere ist als eine Lösung von Milchzucker, Caseïn (Käsestoff) und Salzen zu betrachten, in welcher sich das Fett in Gestalt sehr kleiner Kügelchen vertheilt findet. Der Gehalt an jedem einzelnen der genannten Bestandtheile wechselt je nach der Thiergattung, dem Alter, dem Futter, der Lebensweise, der Trächtigkeit des Thieres und nach noch andern Einflüssen.

Dabei ist begreiflicherweise auch eine Veränderung im spez. Gewicht der Milch gegeben; dasselbe kann bei ganz normaler Milch zwischen 1,026 bis 1,032 schwanken. Ein Mehr- oder Mindergehalt der genannten festen Bestandtheile correspondirt aber nicht einer Zu- oder Abnahme des spez. Gewichtes. Die Zunahme des Fettgehaltes wird herabdrückend auf das spez. Gewicht wirken, die Zunahme von Milchzucker und Käsestoff aber erhöhend.

Man hat aus diesen Gründen lange Zeit die Untersuchung des spezifischen Gewichtes einer Milch als unzureichend für deren Werthbestimmung angesehen. Es ist aber richtig, dass nichtsdestoweniger das spez. Gewicht wichtige Andeutungen über die Beschaffenheit einer Milch geben kann. Es ist bekannt und natürlich, dass die hauptsächlichste an derselben vorkommende Verfälschung in Wasserzusatz besteht. Wenn nun auch es sich treffen kann, dass eine mit Wasser verdünnte, vielleicht gar vorher abgerahmte Milch und eine sehr fettreiche rahmartige ganz gleiches spez. Gewicht haben, so wird doch schon das Ansehen beider, jedenfalls aber ein ergänzender Versuch auf den Fettgehalt, hinlängliche Sicherheit gewähren über die Frage, ob die Milch, weil sie schlecht oder weil sie sehr gut sei, ein geringes spez. Gewicht zeige.

Es bestehen nicht Beobachtungen über das Verhältniss des Gehaltes einer Milch, das heisst der ihr eigenthümlichen Menge von Milchzucker, Käsestoff und Fett zu ihrer Dichtigkeit, so dass aus der Kenntniss des spez. Gewichtes einer Milch nicht auf den Grad der Verdünnung geschlossen werden kann; diess kann von dieser Methode um so weniger erwartet werden, als, wie oben angegeben, auch normale Milch Schwankungen des spez. Gewichtes zeigt.

Dagegen darf man annehmen, dass eine Abweichung des spez. Gewichts einer verdächtigen Milch von den erwähnten Gränzen zwischen 1,026 und 1,032 einen Grund abgiebt, die Milch für verfälscht anzusehen. Ist ihr spez. Gewicht geringer als die erste dieser Zahlen, ohne dass die Milch sehr fett erscheint, so ist Verdünnung mit Wasser anzunehmen. Wird die Dichtigkeit aber höher gefunden, so ist wahr-

scheinlich, dass sie abgerahmt worden. Die abgerahmte Milch muss einige Zeit ruhig gestanden haben; hiebei bilden sich immer, namentlich in wärmerer Jahreszeit, kleine Mengen von Milchsäure. Desshalb soll die abgerahmte Milch, wenn man sie eindampft, saure Reaktion zeigen und gewöhnlich gerinnen. Hierin hätte man eine vorläufige Bestätigung des aus der Beobachtung des spez. Gewichtes gezognen Schlusses. Volle Gewissheit giebt natürlich nur die Fettbestimmung.

Es ist in deutschen Landen ein besonders für Milchuntersuchungen eingerichtetes Aräometer gebräuchlich, die sogenannte *Dörffel*'sche Milchwage. Wie das Instrument eingerichtet ist, wird in dem Anhange des Buches »Aräometrische Methoden« näher angegeben werden; es sei hier nur gesagt, dass die genannten spezifischen Gewichte an demselben zwischen den 15ten und 17ten Grad fallen. Wo man dasselbe polizeilich gebraucht, dürfte festgehalten werden, dass (unter der Voraussetzung dass das Instrument genau gearbeitet ist) die auf den Markt gebrachte Milch nicht weniger als 14^0 zeige.

Es muss aber hier schon bemerkt werden, dass das Instrument durch ein andres empfindliches Aräometer, oder ein Saccharometer ersetzt werden kann, ja zweckmässig durch letztres ersetzt würde, weil 2 Grade des Saccharometers nur ungefähr einem Grade der Milchwage entsprechen, diese also minder genaue Angaben macbt. Im Falle dass man sich eines andern Aräometers bedient, hat man sich für die Normalmässigkeit der Milch an die Grade zu halten, die den obengenannten spezifischen Gewichten entsprächen.

Ein andres physikalisches Mittel der Milchuntersuchung, das Galaktoskop von *Donné*, beruht auf der Zunahme der Undurchsichtigkeit der Milch mit der Zunahme ihres Fettgehaltes; es möchte indess demselben, schon weil es nur einen Milchbestandtheil berücksichtigt, kaum grosser Werth beizulegen sein.

Die chemische Untersuchung der Milch kann gerichtet sein 1) auf den Gehalt derselben; und zwar sind die Methoden zu unterscheiden, die dahin zielen den Gesammtgehalt zu bestimmen, von denjenigen, die sich nur auf einen Bestandtheil, Zucker- oder Fettgehalt, beschränken; 2) aber kann es sich bei derselben um Ausmittlung von Verfälschung handeln.

Der Gesammtgehalt der Milch lässt sich zwar durch Eindampfen unschwer bestimmen, allein das Verfahren bedarf einige Vorsicht und Zeitaufwand.

Dampft man Milch ab, so überzieht sie sich mit einem Häutchen, und beim Kochen steigt sie leicht über. Diesem Uebelstande wird durch einen Kunstgriff abgeholfen. *Haidlen* begegnet dem Uebelstande dadurch, dass er in eine flache Porzellanschale, genau abgewogen, etwa 1 Loth gepulverten Gyps bringt, ebensoviel Milch zusetzt

und siedet, bis das Ganze breiartige Consistenz annimmt, sodann auf dem Wasserbade verdampft, bis mehrere Wägungen, zwischen welchen wieder einige Zeit erwärmt worden, das gleiche Resultat zeigen. Man erfährt den durch den Gewichtsverlust sich ergebenden Wassergehalt der Milch, wenn man vorher die leere Schale, das Gypspulver und das Gewicht der Milch genau bestimmt hatte, und so mittelbar den Gehalt an festen Bestandtheilen.

Diese sollen allerwenigstens 11,5 % vom Gewichte der Milch betragen, in guter Kuhmilch belaufen sie sich bis auf 13 %, allein ein Trockengehalt von 11 % darf schon als ein Zeichen angesehen werden, dass eine starke Verfälschung durch Abrahmen oder Wasserzusatz nicht stattfand.

Wollte man den Fettgehalt noch besonders bestimmen, so wäre das mit dem Milchrückstand gemengte Gypspulver mit Aether wiederholt zu behandeln, zu filtriren, und der Rückstand wieder zu trocknen und zu wägen, wobei der Gewichtsverlust dem Fettgehalt entspräche.

Der zu dem Versuch dienende Gyps wird dargestellt durch Löschen gebrannten Gypses, Pulvern, vollständiges Austrocknen bei 100° Cels. und Aufbewahren in trocknen, wohlverschlossnen Flaschen.

Wicke empfiehlt anstatt des Gypses, dessen Wassergehalt einige Unsicherheit bringen kann, schwefelsauren Baryt. *Otto* und *Brunner* bedienen sich zum gleichen Zwecke reinen ziemlich feinen Quarzsandes. Erstrer mengt den Sand mit der Milch, nachdem sie schon angefangen dicklich zu werden, verdampft bei einer Temperatur, die 85° Cels. nicht übersteigt, auf dem Luftbad bis zum Krümlichwerden der Masse und da erst steigt er auf 100° Cels. Wird so verfahren, so wird die Masse nicht braun.

Brunner beschreibt ein Verfahren, von dem er angiebt, es bedürfe nicht mehr als 25 Minuten Zeit zur Ausführung. Er tarirt ein Gläschen mit der zu untersuchenden Milch auf einer empfindlichen Waage möglichst genau, giesst alsdann eine kleine Menge davon, etwa 5—6 Grammen, in ein flaches blechernes Schälchen von ungefähr 2½ Zoll Durchmesser, ersetzt das Herausgenommne auf der Waage durch Gewichte, wodurch man die Menge der in Arbeit genommnen Milch auf etwa 0,01 Gramm genau bestimmt. Nun wird etwa 30 Grm. (2 Loth) gröblich zerstossner und von dem feinen Pulver durch ein Sieb befreiter Quarz zugesetzt und Alles mittelst eines kleinen Spatels untereinandergerührt, so dass die Milch von dem Quarzpulver aufgesogen wird und mit demselben ein gleichmässig feuchtes Pulver bildet. Hierauf wird das Schälchen mit seinem Inhalte und dem kleinen Spatel genau tarirt und auf einem kochenden Wasserbade unter öfterm Umrühren behandelt. Nach einer Viertelstunde wird das Schälchen wieder auf die Waage gebracht und die Menge des verdampften Wassers durch Auflegen von Gewichten be-

stimmt. Obgleich bei den oben angegebnen Verhältnissen in dieser Zeit das Austrocknen vollendet sein wird, so ist es doch zweckmässig, sich dessen durch nochmaliges Einsetzen des Schälchens in das kochende Wasserbad während 5 Minuten zu versichern. Man wird jedoch selten noch eine Gewichtsabnahme beobachten.

Es wird vorgeschlagen, den Fettgehalt der Milch zu bestimmen und aus diesem auf deren Güte zu schliessen. Allerdings wird diese Methode Aufschluss davon geben, ob die Milch abgerahmt ist oder nicht, und als Ergänzung der vorher genannten Versuche ist diese Bestimmung sehr empfehlenswerth. Auch hiezu beschreibt *Brunner* ein ganz entsprechendes Verfahren in folgender Weise.

Von der zu untersuchenden Milch wird eine geringe Menge, z. B. 20 Gramm mit der Hälfte ihres Gewichtes, also 10 Gramm gut ausgeglühter gröblich und vom feinen Staube durch Absieben befreiter Holzkohle vermischt, das Gemenge bei gelinder Wärme (etwa 70—80^0 Cels.) vollkommen eingetrocknet, alsdann in eine an dem einen Ende etwas ausgezogne, $^1/_2$ Zoll weite und etwa 2 Fuss lange Glasröhre gegeben. Damit das einzufüllende Pulver nicht durchfalle, wird die nach unten gerichtete engere Oeffnung der Röhre mit etwas Baumwolle leicht verstopft. So vorgerichtet, wird die Röhre mittelst eines Statives senkrecht aufgestellt. Hierauf giesst man ungefähr 30 Grm. Aether auf den Inhalt derselben, welcher natürlich durch das Kohlenpulver durchdringt und, mit der aufgelösten Butter beladen, in ein untergestelltes Glas abfliesst. Damit die Auflösung vollkommen geschehe, giesst man den durchgeflossnen Aether noch 1- oder 2mal zurück auf das Kohlenpulver, alsdann lässt man noch 30 Grm. frischen Aether in kleinen Portionen nachfolgen und verdrängt endlich den noch in der Kohle steckengebliebnen durch ebensoviel einer Mischung von 1 Th. Aether und 3 Th. Alkohol. Sämmtliche Flüssigkeiten werden nun in einer kleinen Porzellanschale bei gelinder Wärme verdampft und die erhaltne Butter gewogen.

Um die Genauigkeit, deren dieses Verfahren fähig ist, zu beurtheilen, wurden öfter mehrere Proben der nämlichen Milch dem Versuche unterworfen. Es ergaben sich Differenzen von 1—2 pro mille. Noch muss bemerkt werden, dass bei Milch von grösserm Buttergehalt, z. B. bei Rahm, eine etwas grössre Menge von Aether oder, wenn man lieber will, eine kleinre Menge der zu untersuchenden Flüssigkeit genommen werden muss.

Es ist selbstverständlich, dass man auch den mit Quarzsand gemengten Abdampfungsrückstand zur Extraktion mit Aether verwenden kann; will man aber das, so ist gut etwas mehr Milch als die oben angegebne Menge in Arbeit zu nehmen.

Dürfte man annehmen, der Zuckergehalt normaler Milch sei ganz constant, so würde die Methode der Zuckerbestimmung unzweifel-

haft das sicherste und meistfördernde Mittel zu deren Werthbestimmung sein. Diess ist von *Poggiale* vorgeschlagen worden. Man kann die chemische Methode der Zuckerbestimmung mit alkalischer Kupferlösung anwenden. In Kap. XXIX ist angegeben, dass es zweckmässig ist, den Milchzucker in Krümelzucker durch Behandeln mit Schwefelsäure umzuwandeln; das Verfahren selbst findet sich am genannten Orte angegeben.

Es ist zu bemerken, dass es nöthig ist, die Milch von Käsestoff und Fett zu befreien, was dadurch geschieht, dass 50—60 Gramm Milch, in einem Kochfläschchen mit einigen Tropfen Essigsäure versetzt, auf 40—50° Cels. erwärmt werden. Nach dem Gerinnen wird filtrirt und die ziemlich klaren Molken zu dem Versuch gebraucht.

Poggiale fand, dass das Mittel des Zuckergehalts in 10 unverfälschten Milchsorten 52,7 Theile in 1000 Theilen Milch betrage; diesen Gehalt nennt man den normalen.

Boussingault nimmt 5 % Zuckergehalt als das Normale an, schwerlich aber ist man berechtigt, eine Milch als verdünnt zu erklären, wenn ihr Zuckergehalt nicht unter 4,5 % geht. Nach *Poggiale* liefern 1000 Gewichtstheile Milch 923 Theile ziemlich klare Molken, wovon nach ihm 1000 Gewichtstheile 57 Gewichtstheile Zucker enthalten. Nach *Boussingault*'s Annahme dürften 54 Theile Milchzucker als der normale Gehalt in 1000 Theilen Molken angesehen werden.

Da der Milchzucker und Krümelzucker ganz die gleiche Zusammensetzung haben, ist die Angabe, welche das Titrirverfahren liefert, ohne alle Umrechnung verwendbar.

Es bedarf keiner Erwähnung, dass auch die optische Zuckerprobe für diesen Zweck brauchbar ist (man sehe über dieselbe Kap. XXIX nach).

Verfälschungen andrer Art als diejenige mit Wasser kommen bei der Milch ebenfalls vor, jedoch möchten viele derselben, die man angiebt, zu misslungnen Täuschungsversuchen gehören, die nicht mehr vorkommen.

Die Substanzen, welche von Chemikern aufgefunden worden sein sollen, sind: *a*) Stärkmehlhaltige: Mehl, Kartoffelstärkmehl, Getreidestärkmehl, Reisabsud, Kartoffelmehl, Gerstenschleim; Alle diese Stoffe werden durch Jodtinktur erkannt, die ihnen und damit der fraglichen Milch selbst blaue Färbung ertheilt; *b*) Emulsionen von Hanf, Lein, Mohnsamen, Mandeln. Die erstern drei werden leicht an der Farbe kleiner in Suspension befindlicher Theilchen, an dem Geruch und Geschmack sich erkennen lassen und möchten überhaupt zu den höchsten Seltenheiten gehören. Da indess diese Samenemulsionen in der Regel reich an Pflanzeneiweiss sind, so bewirken

sie beim Erhitzen der Milch die Ausscheidung eines Gerinnsels. Mandelmilch kann der Milch wohl nur in der Absicht zugesetzt werden, um sie für sehr gut, rahmartig und darum mehrwerth erscheinen zu lassen. Diese Verfälschung lässt sich erkennen durch Zusatz einiger Tropfen Amygdalinlösung, wodurch nach einiger Zeit der Geruch nach Blausäure auftritt.

c) Gummi, Dextrin, Traganthschleim können der Milch nicht in beträchtlicher Menge zugesetzt werden, ohne dass sie allzusehr verändernd auf deren Ansehen, Flüssigkeitszustand u. s. w. wirkten. Diese Substanzen werden gefunden durch Versetzen der Milch mit wenig Essigsäure, Erwärmen, Abfiltriren der Molke und Versetzen derselben mit Weingeist, wodurch diese Stoffe zum Gerinnen gebracht werden.

d) wird angegeben Eiweiss und Eigelb, die durch Sammeln auf einem Filter, da auch erstres nie ganz vollständig gelöst sein wird, erkannt werden und zu reichlicher Ausscheidung beim Erhitzen der Milch Anlass geben.

e) Haussenblase, Gelatine können der Milch ebenfalls nur in geringer Menge zugesetzt werden. Sie sind zu erkennen durch den Niederschlag, der durch Galläpfelabkochung hervorgebracht wird.

f) Schöpsgehirn, gekocht, von Blut und Häutchen befreit und zerrieben soll in Paris der Milch zugesetzt werden, um sie als Sahne erscheinen zu lassen. Die Milch erhält dadurch eine etwas grauliche Farbe, und nach einigem Stehen setzt sich darin ein zartes weisses Pulver an den Gefässwänden ab, das feine Fäden von der Zellsubstanz des Gehirns enthält. Eine Beobachtung unter dem Mikroskop möchte hier sicher entscheiden. Frische Milch erscheint unter dem Mikroskop als eine klare Flüssigkeit, in welcher viele kleine Fettkügelchen vertheilt sind, während in einer auf diese Weise verfälschten Milch sich Fäserchen und Klümpchen von Gehirnsubstanz erkennen lassen müssen.

Ueberzeugender wird Gehirnsubstanz nachgewiesen durch Prüfung des ätherischen Fettauszugs (s. oben). Wird derselbe erwärmt, so erkennt man in dem Fette eine bräunliche, unangenehm riechende, zähflüssige Masse. Wird das Fett verkohlt und die Kohle unter Zusatz von ganz wenig Salpeter zerstört, so bleibt im Rückstande phosphorsaures Alkali, von der Oleophosphorsäure der Gehirnsubstanz herrührend, das wie in Kap. III angegeben auf Phosphorsäure zu prüfen ist.

Oft soll es geschehen, dass man der Milch, um sie vor schneller Säurung zu bewahren, etwas kohlensaures Alkali beimengt (Kreide oder Magnesia liessen sich am Boden der Gefässe finden), was, im Fall dieser Zusatz in etwas plumper Menge erfolgte, sich dadurch erkennen lässt, dass man die Milch erwärmt und etwas Essigsäure zusetzt; gerinnt sie dadurch nicht sogleich, sondern erst nach grösserem Säurezusatz, so kann angenommen werden, das rühre von dem Alkaliüberschuss

her. Alle frische Milch reagirt schwach alkalisch, daher die Reaktion nicht als Kennzeichen dieses Zusatzes gelten kann. Genauer kann ein vermehrter Alkaligehalt nur durch Versetzen mit Essigsäure, Erhitzen, Filtriren, Auswaschen des Gerinnsels, Abdampfen des Filtrats bis zur Syrupconsistenz, Aufnehmen in absoluten Alkohol, Filtriren, Abdampfen, Erhitzen in einer offnen Schale bis zum Uebrigbleiben einer weissen Asche und Wägen derselben ermittelt werden. Der Rückstand darf nicht mehr als $\frac{1}{3}$ % vom Gewicht der Milch betragen.

Selten wird es sein, dass die Milch metallische Beimengungen enthält, doch ist möglich, dass ihr, von den Aufbewahrungsgefässen herrührend, etwas Kupfer oder Zink beigemengt sind, diese wären in der Asche aufzusuchen. Wie diess zu geschehen hat, ist in Kap. III nachzulesen.

XXXII. Kapitel.

Thee, Kaffee, Chokolade, Cichorie, Schnupftabak.

§ 160. **Thee.** Mit Beiseitelassung unwesentlicher Unterabtheilungen zerfällt der Thee des Handels in zwei Hauptsorten: schwarzen und grünen Thee. Die Meinung, dass jede der beiden Theesorten von einer andern Pflanze herrühre, ist aufgegeben, und hat der mehr authentischen Annahme Platz gemacht, dass das verschiedene Ansehen der Bereitungsweise (Gährenlassen der Blätter und Trocknen bei hoher Temperatur für schwarzen Thee) zuzuschreiben sei. *Warington* hauptsächlich hat das Verdienst, auf die Verfälschungen, wenn man färbende, in geringer Menge zugesetzte Beimengungen so nennen kann, aufmerksam gemacht zu haben. Solche sind in grösserer Menge zu finden im grünen, als im schwarzen Thee, und mehr im sogenannten glasirten, als unglasirten.

Mehrere Theesorten werden in China schon, um dem sonderbaren Verlangen der Käufer zu entsprechen, mit farbgebenden Substanzen gemengt. Dahin gehört vor allem: feingepulvertes Berlinerblau, und zuweilen gelbe Farbstoffe, wie Curcuma, viel seltner ist Indigo, und bei allen glasirten Theesorten ein feines weisses Pulver von gemahlnem Gyps. Man erkennt schon unter dem Mikroskop die pulverigen anhängenden Theilchen leicht, und geschieden werden sie von den Blättern durch Schütteln derselben mit Wasser, und Ausschütten auf ein Mousselinefilter, durch welches die feinen Theilchen meist hindurchgehen. In einem untergestellten Gefäss sammeln sich dieselben bald am Boden und können näher untersucht werden. Ob Indigo oder Berlinerblau zur Färbung

diente, ist nach Kap. XVIII leicht zu erfahren. Der Gyps zeigt durch Schütteln mit destillirtem Wasser und Filtriren auf Zusatz von einem löslichen Barytsalz die Schwefelsäurereaktion, indem sich eine weisse Trübung von schwefelsaurem Baryt bildet. Andere, vielleicht vom Berlinerblau herkommende mineralische Beimengungen wären zu finden durch Einäschern und Untersuchung der Asche, worüber Kap. III Anleitung giebt.

Gefährlicher als diese nur in geringer Menge vorkommenden und an sich wenig schädlichen Substanzen wäre die von *Chevalier* erwähnte Beimengung von chromsaurem Bleioxyd (die sich ebenfalls nach obigem Verfahren im abgesetzten Pulver finden müsste, und nach Anleitung des Kap. XVIII zu untersuchen wäre), und eine in England, in der Absicht, aus schwarzem Thee grünen zu machen, verübte Verfälschung, wozu ein Kupfersalz (ebenfalls in der Asche, oder, wenn ein lösliches im Absud, nach Kap. III nachzusuchen) dienen soll.

Warington hat Theemuster untersucht, die in England den Namen gum and dust (Gummi und Staub) oder lie tea (Lügenthee) tragen, welche aus nichts als Theestaub mit Stärkegummi (vielleicht aus Reismehl) zusammengeknetete, in Körner geformte, getrocknete, und für grünen Thee mit Berlinerblau, Curcuma und Gyps, für schwarzen mit Graphit gefärbten Massen bestehen. Diese quellen in kaltem Wasser nicht auf, mit heissem übergossen zeigen sie wenig Blätterspuren und setzen einen starken Bodensatz ab.

Als ein gutes Mittel, um mannichfache Verfälschungen des Thees zu ermitteln, empfiehlt *Warington* das Einäschern. Die Aschenmenge unverfälschter, höchstens schwach glasirter Theesorten fand er zu 5 bis höchstens 6 %, während die »Lügentheesorten« 37,5 — 45,5 % Asche hinterliessen.

§ 161. **Kaffee.** Die einzige an rohem Kaffee mögliche Verfälschung ist die Färbung gelber Bohnen in grüne. Diess geschieht meist mit denselben Substanzen, die zur Färbung des grünen Thees dienen, nämlich Berlinerblau und Indigo, und deren Aufsuchung geschieht auf ganz ähnliche Art, durch Schütteln mit Wasser und Absitzenlassen der Flüssigkeit. Zuweilen soll zum nämlichen Zweck Eisenvitriollösung angewandt werden, in welchem Fall das Waschwasser auf Zusatz von einigen Tropfen Blutlaugensalzlösung blaue Färbung annimmt. Es wird ferner angegeben, dass man, um den Kaffeebohnen eine bessre Farbe zu geben, sie in Fässern mit Bleikugeln rolle. In diesem Falle müsste Behandlung mit verdünnter Salpetersäure eine bleihaltige Lösung hervorbringen, die nach Kap. III auf Blei zu untersuchen wäre. Auch soll eine pulverige Mischung von Berlinerblau, chromsaurem Bleioxyd, Gyps und Thon zu gleichem Zwecke dienen. Das Kap. XVIII giebt Auf-

schluss wie die beiden ersten Substanzen sich erkennen lassen, nachdem sie mechanisch, wie bei Thee angegeben, abgeschieden sind. Gyps und Thon bleiben nach Behandlung mit Salzsäure ungelöst zurück.

Gebrannter Kaffee, der im gemahlnen Zustande vielfach in den Handel kommt, findet sich nicht selten verfälscht. Man nennt als die hauptsächlichsten Verfälschungsmittel Cichorienwurzel, die Wurzel der Runkelrübe, Gelbrübe, ferner: Bohnen, Erbsen, Gerste, Roggen, Eicheln geröstet und gemahlen, endlich das wiedergetrocknete Pulver schon gebrauchten Kaffees.

Man erkennt die Zusätze der von Natur weicheren Substanzen wie der genannten Wurzeln und Rüben daran, dass diese die Feuchtigkeit stärker ansaugen, so dass ein damit, z. B. mit Cichorie, verfälschtes Kaffeepulver in der Hand mit Wasser geknetet sich ballt, während unvermischter Kaffee lose, körnig bleibt. Auch fällt in Folge dieser Eigenschaft ein solches Pulver, wenn der fragliche Kaffee mit Wasser angerührt wird, zu Boden, der Kaffee schwimmt obenauf.

Man hat Decocte von Kaffee und Cichorie bereitet, und zwar je 1 Gewichtstheil des Pulvers mit 8 Gewichtstheilen Wasser, die man nach dem Filtriren auf 12 Gewichtstheile verdünnte, und folgende Reaktionen wahrgenommen. Setzt man in einer Proberöhre zu 30 Tropfen des Kaffeedecocts 2 Tropfen konzentrirte Salzsäure, kocht einige Sekunden, fügt dann 15 Tropfen einer Auflösung von 1 Theil Kaliumeisencyanid (Ferridcyankalium) in 8 Theilen Wasser hinzu und kocht noch einmal so lange wie zuvor, so wird die Flüssigkeit erst grün, dann schwarzgrün. Kommen nun 16 Tropfen Aetzkalilauge hinzu, so wird nach abermaligem 1 bis 2 Minuten langem Kochen die Flüssigkeit braun, und bald darauf, indem sich ein geringer schmutziggelber Niederschlag absetzt, klar blassgelb. Unterwirft man derselben Behandlung das Cichoriendecoct, so bleibt die Flüssigkeit zuletzt braun und trübe und erst nach längerem Stehen setzt sich ein Niederschlag ab, während die überstehende Flüssigkeit ihre braune Farbe beibehält.

Kocht man die Probe mit einer Mischung von 24 Tropfen Kaffeedecoct und 6 Tropfen Cichoriendecoct, so erhält man ebenfalls zuletzt eine braune, trübe Flüssigkeit.

Hierdurch lässt sich also ganz gut erkennen, ob der Kaffee rein oder mit Cichorien versetzt ist; im erstern Falle erhält man zuletzt eine blassgelbe Flüssigkeit mit einem darin lagernden geringen Niederschlage, im letztern eine braune, trübe Flüssigkeit.

Ein andres Mittel, dessen Zuverlässigkeit wir nicht verbürgen können, ist der Zusatz eines gelösten Eisenoxydsalzes. Schwefelsaures Eisenoxyd, in geringer Menge einem Cichorienaufguss zugesetzt, bewirkt weder eine Fällung noch eine Farbenveränderung, wogegen dasselbe im Aufguss gebrannten Kaffees braungrüne Flocken hervorbringt und die

Lösung grün färbt. Mischungen beider bleiben im Verhältniss grössern Cichoriengehaltes mehr oder weniger braun.

Getreide, Eicheln, Hülsenfrüchte enthalten Stärkmehl; die Abkochung eines mit diesen versetzten Kaffees zeigt die ins Blaue gehende Farbenveränderung auf Zusatz von Jodlösung, reiner Kaffeeabsud nicht.

Die gefährlichste, der Entdeckung am leichtesten sich entziehende Verfälschung wäre die mit gebrauchtem Kaffee. Glücklicherweise ist diess eine solche, die am schnellsten polizeilich an den Tag gebracht werden kann. Einen für vorliegenden Zweck benutzbaren Anhaltspunkt bietet eine Beobachtung *Payen*'s, der fand, dass hellrothbraun so wie dunkelbraun gefärbter Kaffee ungefähr 37 % Extrakt liefern. Wiederholtes Auskochen des Pulvers, Filtriren und Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbad, bis der Rückstand nicht mehr an Gewicht abnimmt, möchte das Verfahren sein, durch das man in den Stand gesetzt wird zu erfahren, ob schon extrahirter Kaffee der Waare zugesetzt worden.

§ 162. **Chokolade.** Was dieses Nahrungsmittel (die feste, im Handel befindliche Waare) ursprünglich war und sein soll, die erstarrte Paste entschälten, zerriebenen, geschmolzenen Cacaos, dem man höchstens etwas Zucker und Gewürze, zur Erhöhung des angenehmen Geschmacks, zusetzt, ist jetzt im Handel beinahe zur Seltenheit geworden.

Nur die gewöhnliche Chokolade, d. h. solche, die nicht wie die s. g. medizinische, deren es mehrere giebt, zu bestimmten Heilwirkungen dienen soll, z. B. Magenchokolade, Wurmchokolade etc., fällt in unsere Betrachtung. Diese findet sich versetzt mit verschiedenen Sorten Getreidemehl, oder Mehl von Hülsenfrüchten, Maismehl, Stärkmehl, Dextrin, gerösteten Eicheln, gepulverten Kastanien, Wallnüssen, Haselnüssen, Mandeln, Erdmandeln u. s. w. Ferner mit Olivenöl oder thierischem Fett (um das ausgepresste an Parfumeure verkäufliche Fett der Cacaobohnen, die Cacaobutter, zu ersetzen).

Empirische Merkmale, die man zur Erkennung einiger dieser Verfälschungen empfohlen hat, sind oft sehr täuschend. Man hält Chokolade mit braungelbem zarterem Bruch für gut, während man die, welche einen mehr rauhen graubraunen Bruch hat als schlecht verwirft. Dagegen lässt sich einwenden, dass der Bruch zumeist von der vollkommneren oder minder guten Abkühlung der Masse beim Formen der Tafeln abhängt.

Der Geruch der Chokolade kann zuweilen als Andeutung gewisser Verfälschungen dienen; die ölhaltigen Kerne der Nüsse, Mandeln u. s. w. geben ihm nach längerem Lagern einen ranzigen Geruch. Aehnliches soll der Hammeltalg bewirken, der einen Unschlittgeruch hervorbringt.

Chokolade, der stärkmehlhaltige Substanzen beigemengt sind, wird beim Kochen dicklich gelatinös.

Für die chemische Untersuchung mögen folgende Andeutungen dienen.

Mit verdünntem Alkohol längere Zeit behandelt, kann der Zucker ausgezogen und durch Abdampfen des Alkohols seine Menge ungefähr bestimmt werden. Durch Wasser wäre das Gummi (Dextrin oder der in der Cacaobohne enthaltene gummiartige Stoff) zu entziehen. Im Rückstand befände sich Stärkmehl, Hülsensubstanz, Fett u. s. w., wovon ersteres durch Kochen mit Wasser und einigen Prozenten Schwefelsäure in Zucker verwandelt und von dem Unlöslichen abfiltrirt, als Krümelzucker bestimmt, letzteres mit Aether ausgezogen werden könnte (siehe Bestimmung des Zuckers). Dass diese Bestimmungsmethode nicht Anspruch auf grosse Schärfe machen kann, bedarf keiner Erwähnung, indessen giebt sie gewiss schon vielen Aufschluss über das Verhältniss fremder Stoffe und des Cacaoteiges.

§ 163. **Cichorienkaffee.** Dieses verbreitetste Surrogat für Kaffee, dem aber der wirksamste Bestandtheil des letztern, das Kaffeïn, gänzlich fehlt, unterliegt mannichfachen Verfälschungen, deren wesentlichste die folgenden sind:

Erdige Substanzen finden sich in der Asche, die in reinem Cichorienpulver nicht über 4—6 % betragen soll. In Paris sind Cichorienpulver gefunden worden, die über 50 % erdige Beimengungen enthalten.

Als solche dienen Ziegelmehl oder Steinkohlenasche. Beide fallen leicht zu Boden, wenn das Cichorienpulver in Wasser eingerührt wird.

Es soll auch vorkommen, dass man Knochenkohle, die in den Rübenzuckerfabriken diente, zusetzt; auch diese fällt aus der wässrigen Mengung sehr bald nieder und lässt beim Einäschern phosphorsauren Kalk zurück.

Kaffeesatz wird auf gleiche Weise erkannt, wie oben in diesem Kapitel bei Kaffee für die Verfälschung mit Cichorien angegeben ist.

Geröstetes Brod, Nudelreste, geröstete Hülsenfrüchte, geröstete Grassamen — alle diese stärkmehlhaltigen Stoffe werden durch Jodwasser in dem Absud des Pulvers erkannt, da derselbe, aus reiner Cichorienwurzel bereitet, Jod nicht bläut.

Geröstete Eicheln und theilweise Hülsenfrüchte sollen dem Absud die Eigenschaft ertheilen, mit Eisenvitriollösung schwarz zu werden.

§ 164. **Schnupftabak.** Es ist hier vor Allem zu notiren die Möglichkeit, dass der Tabak Blei, oder zugleich Zinn und Blei, von der Verpackung in Bleifolie oder verzinnte Bleifolie herrührend, aufnehmen könne. Nachgewiesen werden diese Metalle in dem Rückstand der nach Einäscherung des Tabaks bleibt, nach der Kap. III angegebnen Methode.

Auch sollen zuweilen erdige Stoffe, Kohle u. s. w. in dem Schnupftabak vorkommen. Auch diese Körper können wie in Cichorie aufgesucht werden.

Die Bestimmung des Nicotin, das sich mit ammoniakhaltigem Aether aus dem Tabak ausziehen lässt, für welche Arbeit *J. Schiel* einen ebenso einfachen als zweckmässigen Apparat angab, möchte mehr zur Untersuchung von Rauchtabak oder Rohtabak als von Schnupftabak geeignet sein. Es wird indessen angegeben, dass trockner guter Schnupftabak etwa 2 % Nicotin enthalten soll; für Fälle, dass dessen Bestimmung vorgenommen werden soll, diene Folgendes:

Der Apparat *Schiel*'s besteht aus zwei Flaschen mit engem Halse, durch eine doppelt gebogene in gut schliessenden Korken eingefugte Glasröhre mit einander verbunden. Die eine Flasche (*A*) fasst den Tabak, die Glasröhre reicht in ihr beinahe zum Boden, die andre Flasche (*B*) ist leer und die Röhre mündet dicht unter dem Kork. Es wird über den Tabak in *A* der ammoniakhaltige Aether gegossen, die Flasche in laues Wasser getaucht, während die andre in kaltem Wasser steht; es bildet sich in *A* Aetherdampf, der den flüssigen Aether nach *B* treibt. Nun wird *B* in laues, *A* aber in kaltes Wasser gestellt. Während das Nicotin in *B* bleibt, destillirt der Aether nach *A* über und kann zum zweiten mal zur Extraktion dienen, und so lange, als der Tabak noch nicht ganz erschöpft ist.

Hat man ein Extrakt, das alles Nicotin aufgenommen hat, so wird davon der Aether durch gelindes Erwärmen, dann das Ammoniak durch Aufkochen entfernt. Der Rückstand wird mit Normalsalpetersäure (siehe Kap. II) titrirt.

Es sind nach *Schloesing* 2 Aeq. Nicotin nöthig um 1 Aeq. Säure zu sättigen. Das Nicotin hat die Zusammensetzung $C_{10}NH_7$, 2 Aequivalente sind = 162. Jeder C.C. zugesetzter Normalsäure entspricht daher 0,0162 Gr. Nicotin.

Es sind in Rohtabaken zwischen 2 und beinahe 8 % Nicotin gefunden worden.

XXXIII. Kapitel.

Spinnfasern, Gewebe, Papier.

§ 165. Zunächst fallen in unsere Betrachtung die thierischen Fasern, Wolle und Seide, und die von Pflanzen stammenden, Baumwolle und Leinwand (Flachs und Hanf). Alle andern spielen eine ziemlich eingeschränkte Rolle; darunter sind das Haar der Kachemir-

ziege und die Faser des Phormium tenax (Manillahanf) die, welche am weitesten in die Technik der Spinnfasern eingedrungen.

Die Mittel zur Unterscheidung der einzelnen Fasern sind theils chemische Reaktionen, theils dient hierzu das Mikroskop.

Von den chemischen Unterscheidungsmitteln ist zu sagen, dass jedes einzelne derselben leicht Täuschungen zulässt, dass aber die gleichzeitige Berathung mehrerer in der Regel ausreichend ist. Es ist zunächst anzugeben, wie die Fasern thierischer Abkunft sich von denen des Pflanzenreichs unterscheiden lassen, was gewöhnlich die geringere Schwierigkeit bietet, und dann, wie die einzelnen aus der einen Kategorie und die aus der andern erkannt werden können. Unter den chemischen Erkennungsmitteln sind die folgenden die erheblichsten:

1) Beim Anzünden einzelner aus einem Gewebe gezogener Faden oder (wenn die verschiedenen Fasern schon im Gespinnst vereinigt worden) kleiner Fäserchen aus dem aufgewundenen Faden zeigen

die thierischen Fasern eine aufgeblähte, glänzende, schwerer vollständig verbrennbare Kohle, und nach vollkommener Verbrennung reichliche Asche; die aufsteigenden Dämpfe riechen dem verbrannten Horn ähnlich, und röthen ein darüber gehaltenes feuchtes Curcumapapier.

die Pflanzenfasern unter lebhaftem Brennen eine Kohle von der Form des Fadens, nach vollständiger Verbrennung wenig Asche; die Dämpfe riechen brenzlich säuerlich und röthen ein hinein gehaltenes feuchtes Lacmuspapier.

2) Eine Lösung von Aetznatron oder Aetzkali mit ungefähr 8 % Alkaligehalt (1,04 — 1,05 spez. Gewicht oder 6 — 7° Baumè)

löst beim Kochen die Thierfasern.

greift die Pflanzenfasern nicht stark an.

Diese Probe ist diejenige, welche die meiste Sicherheit unter den chemischen Mitteln gewährt.

3) Salpetersäure (Scheidewasser) mit den Spinnfasern gekocht

färbt die Wolle, und in etwas schwächerem Grade die Seide gelb.

die Baumwolle und Leinwand bleibt weiss.

4) *Peltier* taucht 12 — 20 Minuten lang die fraglichen Stoffe in eine Lösung aus gleichen Maassen konzentrirter Salpetersäure und englischer Schwefelsäure, und wascht sie dann mit viel Wasser ab, dadurch

wird Ziegenhaar oder Seide ganz gelöst, Wolle wird gelb oder braun.

Die Farbe der Pflanzenfasern wird nicht verändert, und ihre Substanz wenig angegriffen. Sie haben dann aber nach dem Trocknen die Leichtentzündlichkeit der Schiessbaumwolle.

5) Für weisse Stoffe dient nach *Lassaigne* eine Lösung von Bleioxyd in Aetznatron (Bleizuckerlösung mit so viel Natron versetzt, dass der anfänglich erfolgte weisse Niederschlag sich wieder löst). Diese wird beim Eintauchen

Wolle und Haare braun färben (Seide nicht — dient also auch zur Unterscheidung von Seide und Wolle).	die Pflanzenfasern bleiben ungefärbt.

6) Eine Lösung von Kupferoxydammoniak (man kann Kupferoxydul mit starker Ammoniakflüssigkeit digeriren und die nicht zu alt gewordne über dem Kupferoxydulpulver stehende Flüssigkeit gebrauchen)

löst Seide, lässt Wolle ganz unverändert.	löst Baumwolle und Leinwand auf.

§ 166. Zur Unterscheidung von Leinfaser und Baumwolle sind nachfolgende chemische Proben in Vorschlag gekommen.

1) Die renommirteste Probe ist die von *Kindt.* Weisse Stoffe sollen so vollkommen als möglich von allem Appret befreit werden, was durch Kochen mit destillirtem Wasser und Ausreiben geschieht. Die wiedergetrockneten Stücke werden, je nach der Stärke des Gewebes, $\frac{1}{2}$ — 2 Minuten lang in englische Schwefelsäure getaucht, mit Wasser abgespühlt, und zwischen den Fingern etwas gerieben, dann in eine verdünnte Lösung von Salmiakgeist gelegt (zur vollständigen Entfernung etwa anhängender Schwefelsäure), und getrocknet.

Die Baumwollfaden werden durch die Säure gallertartig gelöst und durch das Abspühlen und Reiben entfernt.	Die Leinenfaden bleiben unverändert, oder werden nur wenig angegriffen.

Auf möglichst vollständiges Entfernen der Appretur ist grosses Gewicht zu legen, da ohne diese Vorsicht die Probe nicht gelingt, auch hängt das Resultat sehr ab von der Dauer des Eintauchens in die Säure.

2) Weingeistige Krapp- oder Cochenillelösung (bereitet durch Uebergiessen von 1 Theil des gepulverten Farbstoffs mit 20 Theilen Weingeist von 0,847 spez. Gew. [35^0 Baumè] und Stehenlassen in der Wärme während 24 Stunden), in welche die fraglichen Stoffe eingelegt werden, geben

a) Cochenilletinktur

der Baumwolle eine hellrothe Färbung.	der Leinfaser eine violetrothe Farbe.

b) Krapptinktur

der Baumwollfaser eine hellgelbe,	der Leinfaser eine schmutzig rothgelbe oder orangegelbe Farbe.

Diese Probe ist noch weniger zuverlässig als die erste; es giebt nach *Schacht* Leinfasern, die sich mit Krapptinktur nicht rothgelb färben. Die Färbung der Leinwand beruht überhaupt nur auf der leichtern Aufnahme der Farbe durch die incrustirende Substanz, welche der Leinwandfaser gewöhnlich anhängt.

3) *Frankenheim* und *Leykauf* empfehlen Eintauchen des gebleichten und von Appret befreiten Zeugstücks in Baumöl.

Die Baumwollfaden sollen dabei weiss und undurchsichtig bleiben.	Die Leinfasern nehmen ein durchschimmerndes Ansehen, geöltem Papier ähnlich, an.

Diese Probe ist sehr einfach und für gebleichte Stoffe die von Appret befreit sind sehr brauchbar.

Zur Unterscheidung der Faser des Phormium tenax, des Manillahanfs, der seit neuerer Zeit in mehreren Industriezweigen, am häufigsten in der Seilerei verwendet wird, von Lein oder Hanf wird von *Vincent* konzentrirte Salpetersäure angegeben. Diese färbt diese Faser deutlich roth, nicht so die Leinfaser. Die übrigen von *Vincent* angewendeten Reaktionen auf Hanf und Flachs lassen sich nur auf die ungebleichten Stoffe anwenden, und geben, weil die Art der Röste zu grossen Einfluss hat, da noch unsichere Resultate.

§ 167. Die Untersuchung mit dem Mikroskop dient nicht nur als Ergänzung oder Controlle der chemischen Prüfungsmethoden, sondern sie gewährt in den meisten Fällen mehr Sicherheit als jene, namentlich wenn sie in Verbindung mit mikrochemischen Reaktionen vorgenommen wird.

Ein gutes Instrument, was lineare Vergrösserungen bis zu dem 200fachen der natürlichen Grösse giebt, ist für derartige Untersuchungen vollständig ausreichend.

Die Seide zeigt den einfachsten Bau unter den oben genannten Fasern. Der Erzeugungsweise gemäss (dass sie aus einem blassgelben Safte von der Raupe aus zwei schlauchartigen Säcken durch zwei Oeffnungen in ununterbrochnem Faden ausgeschieden wird) besteht sie aus dichten, nicht hohlen Doppelfäden, mit gleichförmiger Lichtbrechung. Ein oft in unregelmässigen Aussprüngen hervortretender Saum von anderer lichtbrechender Kraft rührt von Bast her, die Faser aber erscheint nach dessen Beseitigung ganz glatt. Die Coconfaden, der innern Wand näher gelegen, sind oft um $^1/_3$ feiner als die äussern. Der Querschnitt der Coconfaden ist nicht rund, sondern unbestimmt stumpfeckig. Gefärbte Seide erscheint an einzelnen Stellen zuweilen wie breit gequetscht, was von einer Erweichung während der Färbeoperation herrühren muss.

Fig. 66 Gespinnstlage eines Cocon. Fig. 67 Querschnitt durch einen Cocon.

Englische Schwefelsäure, Kupferoxydammoniak und Aetzkalilösung machen den Seidenfaden zuerst aufquellen, dann lösen sie ihn auf.

Die Wolle besteht nicht aus röhrchenförmiger Hornsubstanz, sondern, wie alle Haare, bildet sie zylindrische Aneinanderreihungen vieler durch das Nachwachsen neuer, immer vorwärts sich schiebender Körnchen oder Bläschen, deren Inhalt, anfangs

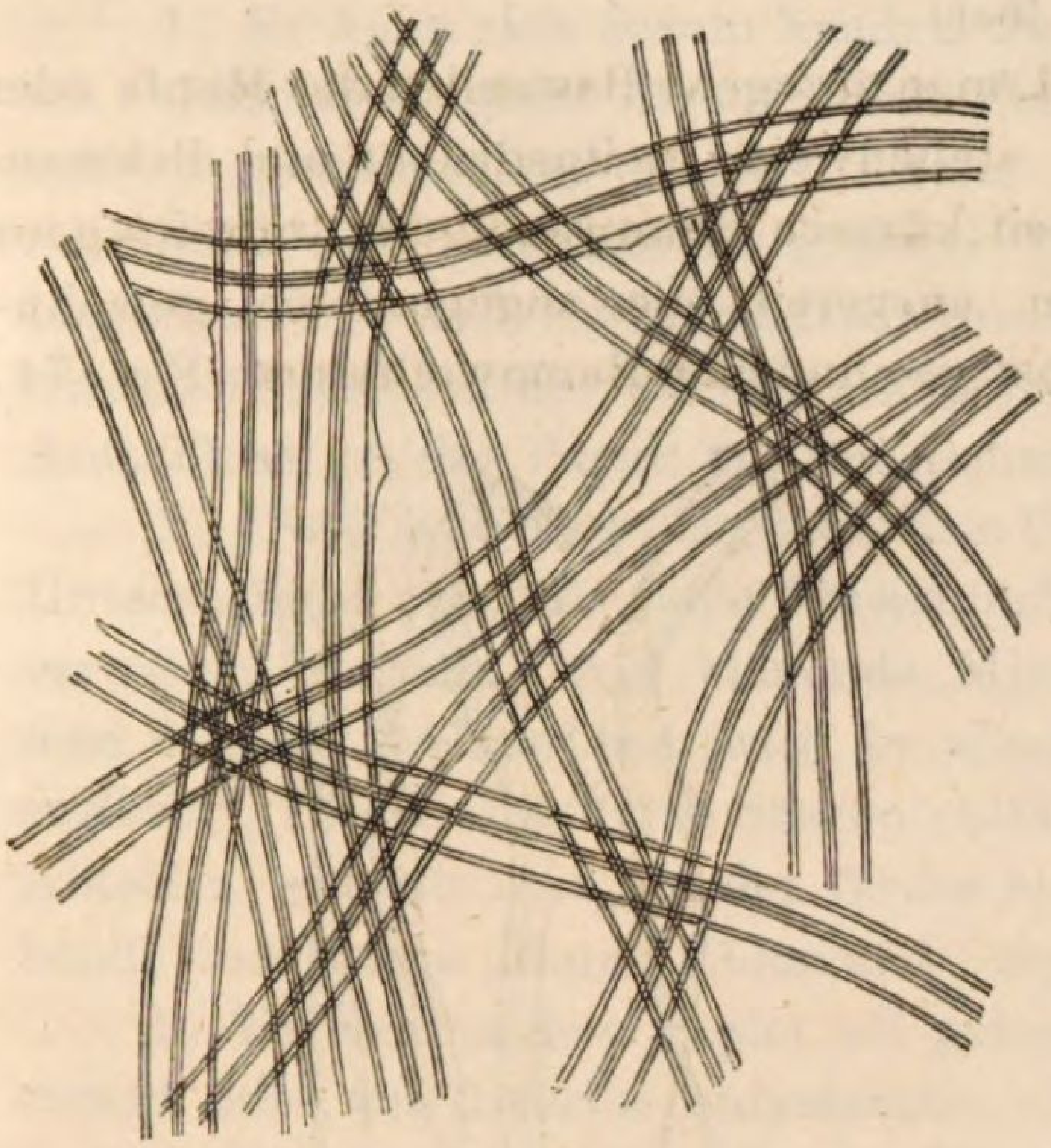


Fig. 66.

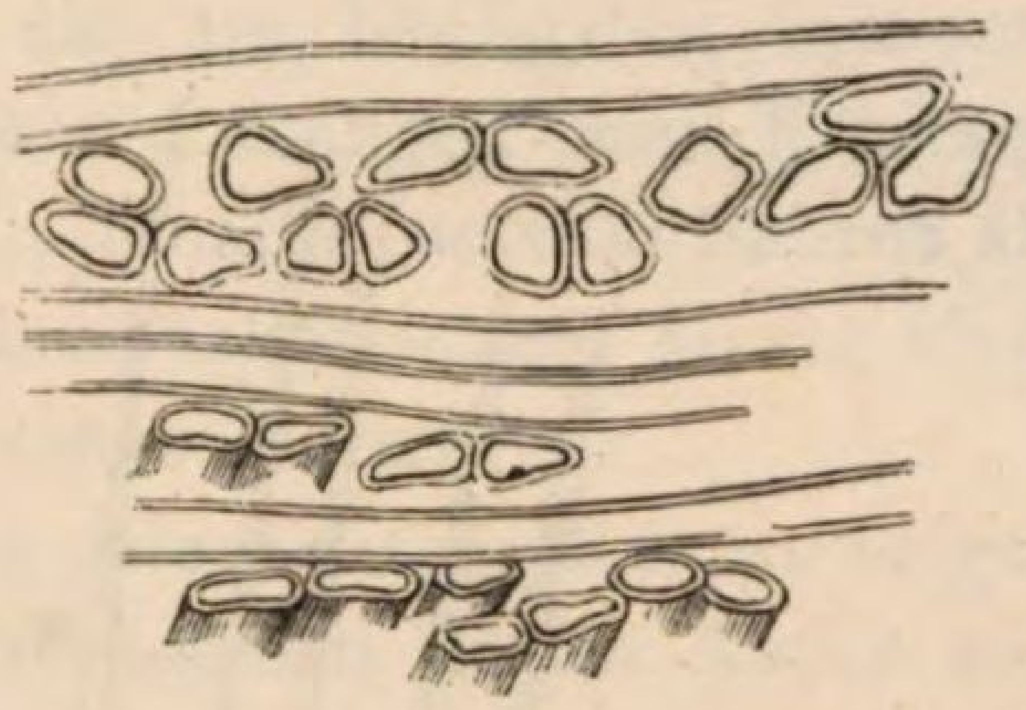


Fig. 67.

weich, allmälig erhärtet, während die Bläschen dicht zusammengedrängt eckig werden, sich abplatten, und die aussengelegenen so eine Art Schuppenrinde bilden, in welcher die Schüppchen tannzapfenartige nach oben hervorstehende Ränder haben. Die innern, nicht zu der Schuppenrinde verwendeten Bläschen bilden Faserstränge, die namentlich bei gröbern Wollhaaren wie eine Röhre von einer Rinde umgeben aussehen können. Der Durchschnitt der Schafwollhare ist etwas elliptisch.

Fig. 68 grobe Schafwolle. Fig. 69 Elektoralwolle, beide bei 400facher Vergrösserung.

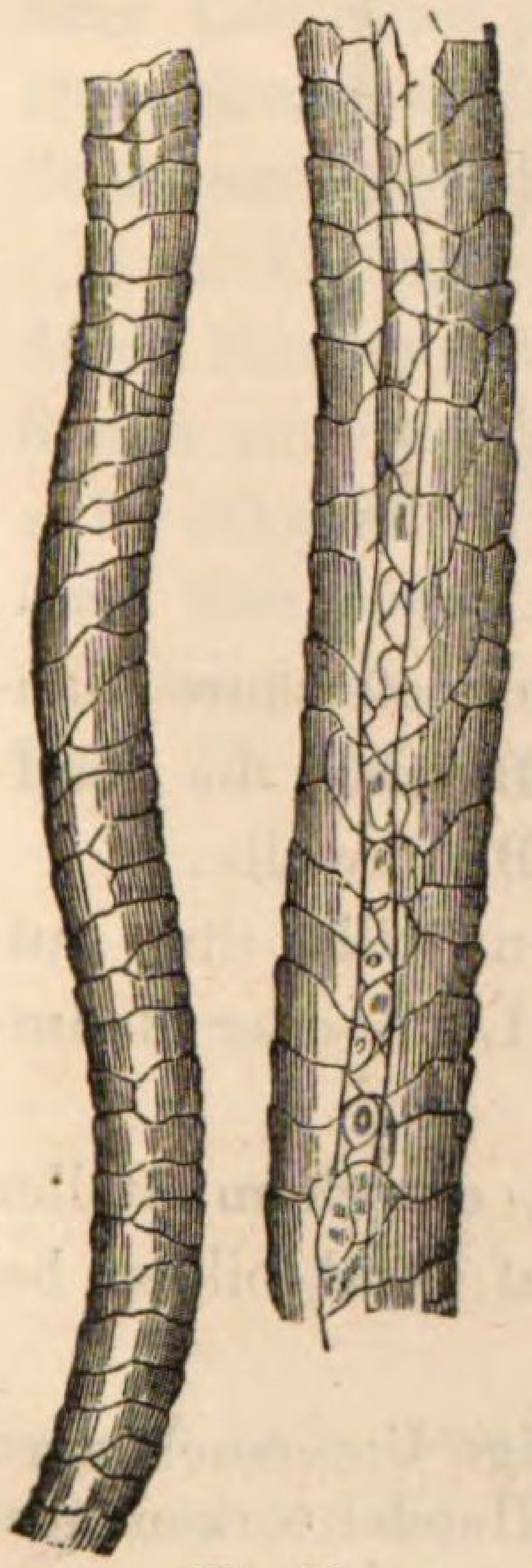


Fig. 68.

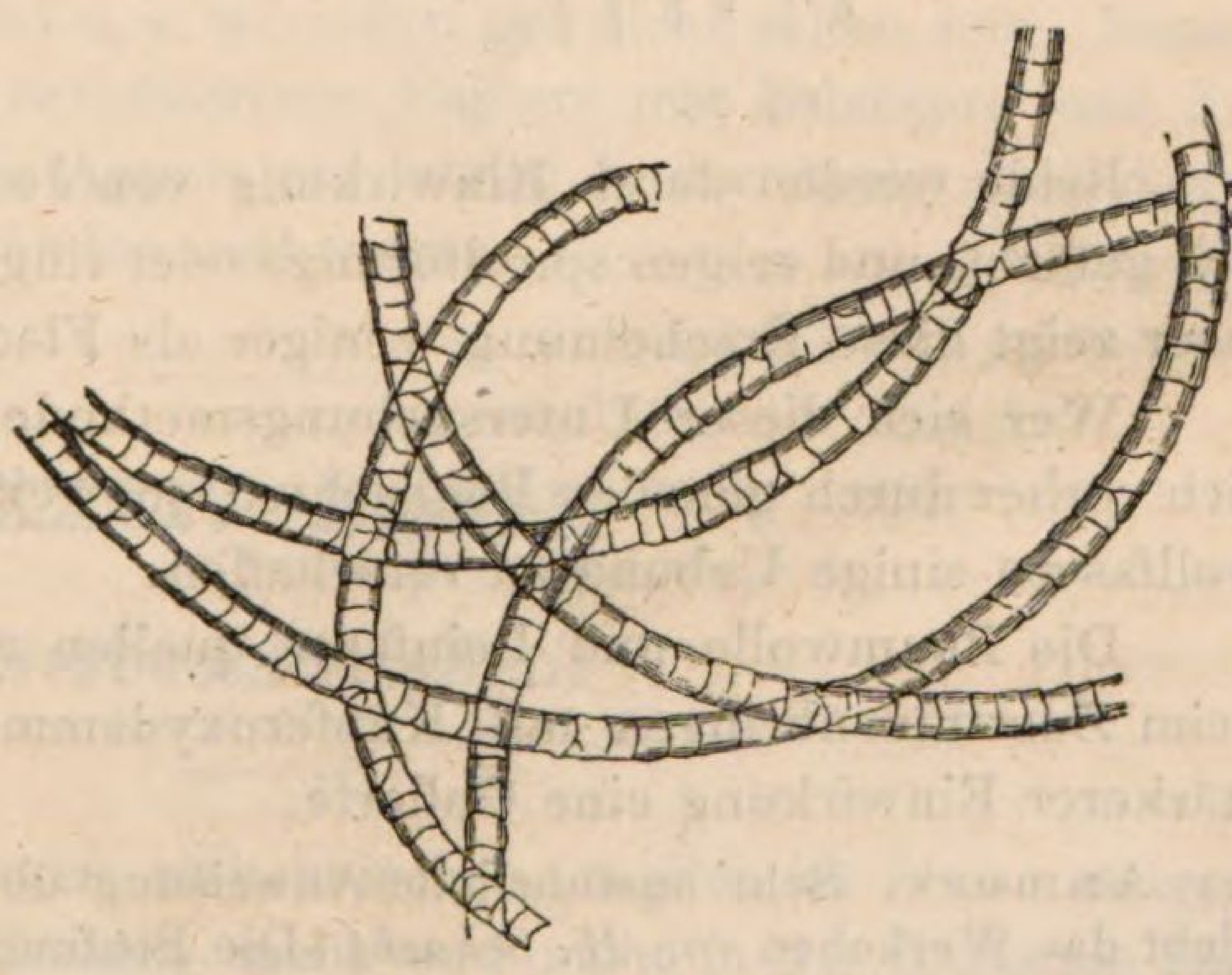


Fig. 69.

Englische Schwefelsäure wirkt in der Weise auf das Wollhaar ein, dass es eine rauh zerfaserte Oberfläche zeigt. Aehnlich wirkt Aetzkalilösung, die es beim Erwärmen löst.

Leinfasern sind in die Länge gezogene Bastzellen des Hanfs oder Flachses, sie erscheinen rund, stellenweise breitgedrückt und dickwandiger, siehe Fig. 70, als die weit kürzern dünnwandigern, nur im ganz frischen Zustande zylindrischen, ausgereift aber abgeplatteten, gewöhnlich schraubenartig um sich selbst gewundenen Baumwollfasern, Fig. 71.

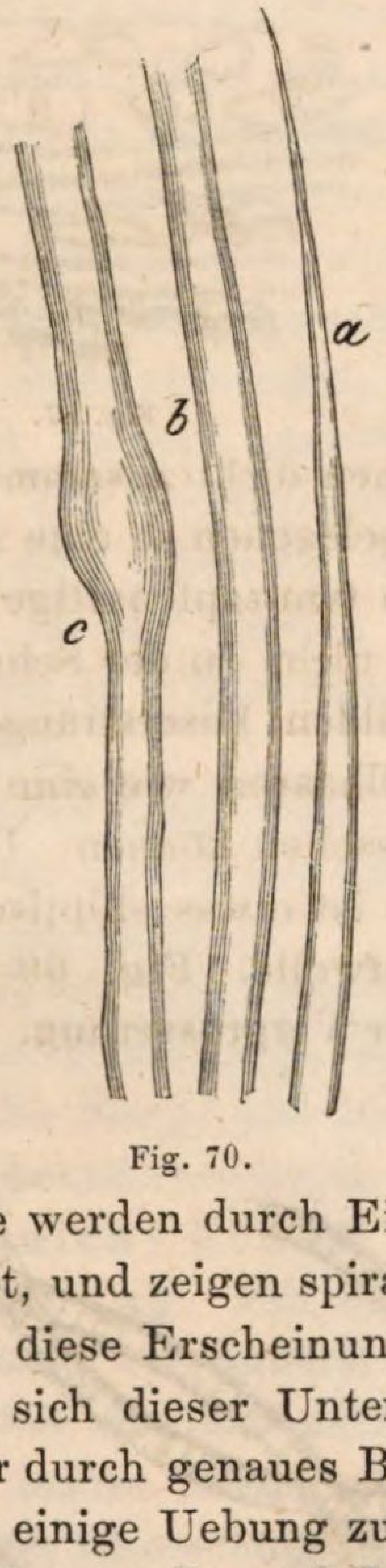


Fig. 70.

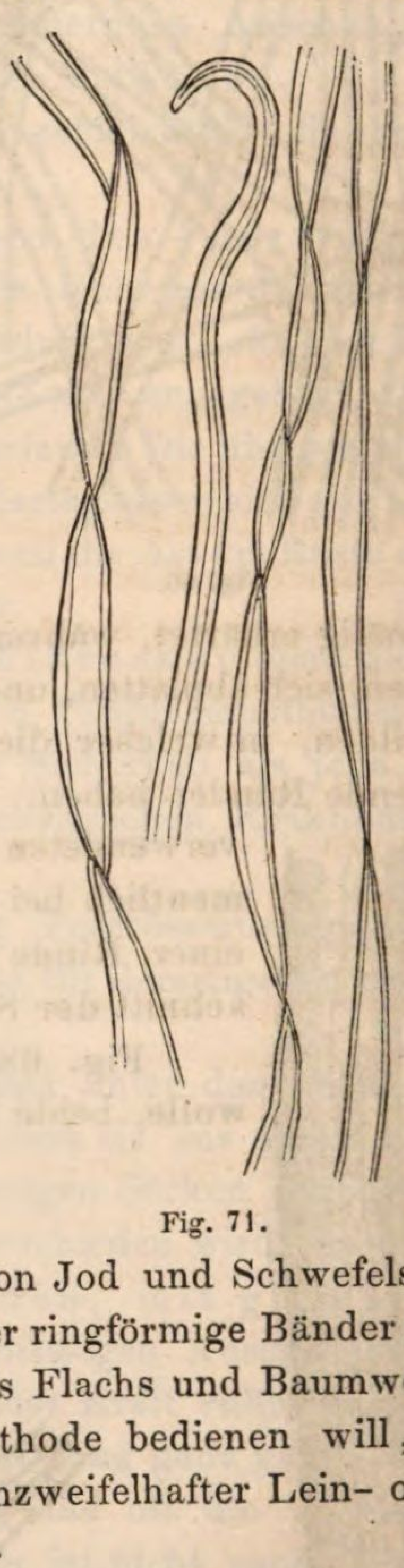


Fig. 71.

Beide werden durch Einwirkung von Jod und Schwefelsäure bläulich gefärbt, und zeigen spiralförmige oder ringförmige Bänder; die Hanffaser zeigt diese Erscheinung weniger als Flachs und Baumwolle.

Wer sich dieser Untersuchungsmethode bedienen will, thut gut sich vorher durch genaues Beobachten unzweifelhafter Lein- oder Baumwollfasern einige Uebung zu verschaffen.

Die Baumwolle und Leinfaser quellen zuerst an einzelnen Stellen beim Zusammenbringen mit Kupferoxydammoniak auf, und bilden bei stärkerer Einwirkung eine Gallerte.

Anmerk. Sehr ausführliche Anweisung über derartige Untersuchungen giebt das Werkchen von *H. Schacht* »Die Prüfung der im Handel vorkommenden Gewebe durch das Mikroskop und durch chemische Reagentien«.

§ 168. **Das Papier** bietet mehrere Seiten zur chemischen Untersuchung.

1) Es kann sich darum handeln zu bestimmen womit es geleimt sei. Jodtinktur giebt darauf blaue Flecken, wenn es mit Stärkekleister (»vegetabilischem Leim«) bereitet worden. Einäschern und das Auffinden von Thonerde in grössrer Menge in dem Rückstand deutet Harzalaunseife an. Zerschneiden, Kochen mit destillirtem Wasser, Filtriren, Abdampfen des Filtrats und Versetzen mit Galläpfelaufguss giebt Aufschluss, ob das Papier mit thierischem Leim behandelt ist.

2) Die Färbung, die man dem Papier giebt, kann Gegenstand der Untersuchung sein. Es muss hinsichtlich dieser Fragen auf Kap. XVIII verwiesen werden. Als bläuende Mittel die am häufigsten vorkommen dienen: Berlinerblau (wird in alkalischen Lösungen beim Erhitzen entfärbt), Ultramarin (durch Säuren entfärbt), Smalte (sowohl Säuren als Alkalien widerstehend, in der Asche als blaue schmelzbare Masse bleibend) und Indigo (durch Chlor und Salpetersäure zerstörbar).

3) Es werden dem Papier oft pulverige mineralische Körper beigemengt oder auf dasselbe aufgetragen. Diese bleiben in der Asche zurück und können nach Angabe des Kap. III näher untersucht werden.

4) Die Natur der Faser, woraus es gemacht ist, kann am besten unter dem Mikroskop durch Aufweichen eines kleinen Stückchens Papier erkannt werden. Die Faser ist immer zerschnitten und oft stark angegriffen; bei einiger Uebung lässt sich dennoch erkennen, ob Baumwolle oder Leinwand oder (was das gewöhnlichste ist) beide zusammen zur Darstellung des Papiers gedient haben. Ebenso lässt sich Holz oder Stroh nachweisen.

5) Geringere Papiere werden zuweilen aus Tapeten, Buntpapieren durch Einmengen derselben in den Papierteig bereitet. In solchen Fällen finden sich die färbenden Substanzen in dem Papier. Man hat Arsen z. B. erkannt; Kupfer, Blei u. s. w. sollen gar nicht selten sein. Erstres lässt sich durch Kochen zerschnittnen Papiers mit Salzsäure und Anwendung des *Marsh*'schen Apparates, letztre in der Asche nach den in Kap. III angegebnen Methoden nachweisen.

XXXIV. Kapitel.

Gerbematerialien.

§ 169. Sowohl für unsre einheimischen, täglich im Preise steigenden als für die fremdländischen, mehr und mehr in der Industrie Eingang findenden Gerbematerialien, der gewöhnlichen und sogenannter

chinesischen Galläpfel, der Bablah, Dividivi, Mirabolanen, Valonea, Knoppern, Catechu und anderer, ist es wünschenswerth, ein Prüfungsmittel zu haben, das den Gehalt an dem wirksamen Bestandtheil, der Gerbsäure, möglichst annähernd anzeigt.

Die in Wasser leichtlösliche Gerbsäure wird aus ihrer Lösung durch verschiedene Mittel ziemlich vollständig niedergeschlagen, so von Schwefelsäure, mehreren Salzen und Leimlösungen. Es haben zwei Chemiker, die sich mit der Frage der technischen Gerbsäurebestimmung beschäftigt haben, sich für Gallertlösung entschieden, nämlich *Meunier* und *Warington*. Letztrer hatte seinem Vorschlag die Gestalt der Titriranalyse gegeben, allein später fand *G. Müller,* dass eine genaue quantitative Ermittlung des Gerbsäuregehaltes auf diesem Wege nicht möglich sei, da der Niederschlag sich nie scharf abscheide und die Lösung gewöhnlich trüb bleibe. Diesem Uebel wusste derselbe vorzubeugen durch Zusatz von wenig Alaunlösung zur Leimlösung, und es ist sein Verfahren von bewährten Chemikern als sehr empfehlenswerth erkannt worden.

Die Leimlösung bereitet er sich aus 60 Gran (1 Gran = 61 Milligramm) guten in Wasser vollständig löslichen Tischlerleims mit 8 Loth (= 1920 Gran = 117,1 Gramm) destillirtem Wasser, durch Erwärmen auf dem Wasserbad und Hinzufügen von 15 Gran Alaun in Pulverform. Nachdem Alles gelöst ist, wird die Flüssigkeit in verschlossnen Flaschen an einem dunklen Orte aufbewahrt.

Zur Ausführung eines Versuchs werden 50 — 100 Gran der Gerbesubstanz (30—60 Gramm) mit destillirtem Wasser, so dass sie gut bedeckt ist, übergossen und in einer Porzellanschale gekocht, diess 3—4mal wiederholt und die Flüssigkeit sammt dem Rückstand in ein Becherglas gebracht und erkalten gelassen. In die erkaltete Flüssigkeit tröpfelt man die Leimlösung. Sobald die Reaktion gegen ihr Ende geht, muss man sehr sorgfältig mit dem Zugiessen der Leimlösung verfahren, immer gut umrühren, dass der Niederschlag sich balle, wozu der feste Holzrückstand, den man in dem Extrakt liess, beiträgt, und zuletzt zwei Uhrgläser mit klarer Lösung füllen, in deren eines man noch einen Tropfen Leimlösung bringt, während man in das andre ein wenig Gerbsäure tropfen lässt, um zu erkennen ob genug oder zuviel Leimlösung zugegeben wurde.

Man kann nun den Gehalt der zu untersuchenden Substanzen auf denjenigen eines Gerbmaterials zurückführen, das man als Normalsubstanz annimmt. Man bestimmt z. B. den Verbrauch der Leimlösung für sehr gute schwarze Galläpfel, und setzt diesen als 100, so dass man durch eine Proportion erfährt, wie viele % von dem Gehalt der Galläpfel dem fraglichen Material zukommen.

Müller hat auch die absolute Menge des reinen Gerbstoffs in dieser Weise untersucht. Er fand, dass für 5 Gewichtstheile Gerbsäure

155 Gewichtstheile der alaunhaltigen Leimlösung erfordert wurden. Er wägt diese letztre durch Abwägen einer Portion derselben vor dem Zusetzen und wieder nach dem Zusetzen.

Diese Form des Ausdrucks der Resultate der Analyse möchte indessen einer Revision bedürfen; auch dürfte die andre, die eine Vergleichung der Werthe verschiedner Materialien zulässt, für die Praxis vollkommen ausreichen.

§ 170. Genauere Resultate soll nach *H. Fleck* das folgende Verfahren liefern. Es beruht darauf, dass sowohl Gerbsäure als Gallussäure aus ihren Lösungen durch neutrales essigsaures Kupferoxyd vollständig gefällt werden; dass ferner das gallussaure Kupferoxyd in einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak gelöst wird, während gerbsaures Kupferoxyd ungelöst zurück bleibt. Man kann also vermittelst dieser Probe sowohl die Gerbsäure als die Gallussäure bestimmen. Man bewerkstelligt diess durch Bestimmen des Kupferoxyds und zwar in folgender Weise. Die essigsaure Lösung des Kupferoxyds ist titrirt. Dargestellt wird sie durch Lösen und Umkrystallisiren krystallisirten Grünspans und Auflösen der unvollständig getrockneten Krystalle in der 25fachen Menge destillirten Wassers. Man kocht etwa 1 Gramm des Gerbematerials mit 50 Grm. Wasser, filtrirt und wascht das Filtrum mit kochendem Wasser aus, setzt Wasser zu bis das Filtrat sammt Waschwasser 100 C.C. messen. Davon werden 25 C.C. zur Prüfung genommen, indem man sie mit 10 C.C. der Lösung essigsauren Kupferoxyds versetzt, damit kocht, filtrirt und den Niederschlag auswascht. Das Filtrat dient zur Bestimmung des nicht in den Niederschlag eingegangnen Kupferoxyds. Durch Abzug dieser Menge von dem Gesammtgehalt der titrirten Kupferlösung erfährt man die Menge, welche im Niederschlag enthalten ist. Wie die Bestimmung des Kupfers vorgenommen wird, soll unten besprochen werden. Auf diese Weise hätte man das Kupfer in den vereinigten Niederschlägen der Gerbsäure und Gallussäure bestimmt.

Jedes einzelne wird in folgender Weise bestimmt. Andre 25 C.C. der Gerbstofflösung werden ebenfalls mit 10 C.C. Kupferlösung versetzt, gleichzeitig aber kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss zugefügt, gekocht und filtrirt. Das Filtrat enthält also das unzerlegte essigsaure Kupferoxyd und das gallussaure Kupferoxyd. Durch Abzug des darin gefundnen Kupferoxydgehaltes von dem Gehalt der titrirten Kupferlösung erfährt man die Menge des an Gerbsäure getretnen Metalloxyds. Durch Abzug des im vorangegangnen Versuch bestimmten Kupferoxyds von demjenigen, das jetzt erhalten wurde, erhält man die an Gallussäure gebundne Menge. Den ersten Versuch kann man ganz unterlassen, wenn man nur die Gerbsäure bestimmen will. Die Bestimmung des Kupfers geschieht durch Titriranalyse. Man versetzt dieselbe mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak und setzt 2 Tropfen Blutlaugen-

salzlösung zu und tröpfelt aus einer Bürette eine titrirte Lösung von Cyankalium (das frei sein muss von Cyaneisenkalium) ein, bis die anfangs lasurblaue, dann rothgewordne Kupferlösung ganz farblos erscheint.

Das Titriren der Cyankaliumlösung kann mit Kupferlösung von bekanntem Gehalte vorgenommen werden.

Man löst 1 Gramm reines (galvanisch präcipitirtes) Kupfer in Salpetersalzsäure und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter, so dass jeder Kubikcentimeter Flüssigkeit 1 Milligramm Kupfer enthält.

Von dieser Flüssigkeit misst man etwa 10 C.C. genau ab, versetzt mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss, dann mit 2 Tropfen Blutlaugensalzlösung und tröpfelt aus der Bürette Cyankaliumlösung zu, bis die Flüssigkeit farblos ist. So erfährt man, wie viel C.C. der Cyankaliumlösung für 10 Milligramm = 1 Centigramm Kupfer gebraucht werden, und hat das Mittel in Händen, den Gehalt jeder Kupferlösung zu bestimmen. Die essigsaure Kupferlösung kann man nun durch Verdünnen (oder durch Verdünnen der Cyankaliumlösung) zu der Cyankaliumlösung in ein einfaches Verhältniss bringen und beide unter zuweilen wiederholter Bestimmung des Titre aufbewahren.

Aus dem gefundnen Kupfergehalt lässt sich der Tanningehalt (abgesehen von den verschiednen nur ungenau gekannten Modifikationen der Gerbsäuren) auf Grundlage folgender Wahrnehmungen berechnen.

Fleck fand, dass einem Gramm reinen Tannins 0,568 Gramm Kupfer oder je 0,00568 Kupfer = 1% Tannin entsprechen, wenn 1 Grm. Gerbsubstanz zur Untersuchung genommen wurde; dass ferner 0,875 Gramm Kupfer einem Gramm Gallussäure, oder, wenn 1 Gramm Gerbmaterial in Untersuchung genommen worden, 0,00875 Grm. Kupfer 1% Gallussäure korrespondiren.

XXXV. Kapitel.

Klebmittel (Leim, Haussenblase, Gummi, Eiweiss).

§ 171. **Leim.** Auf die Annahme, dass ein gewisses Gewicht reiner Leimsubstanz im Stande sei eine gewisse Menge Wasser zu binden, und dass ein wesentlicher Unterschied der verschiednen Leimsorten des Handels darin begründet sei, dass dieselben verschiedne Quantitäten Wasser, theils chemisch gebunden oder nur mechanisch darin haftend, zurückhalten, dass sie, mit andern Worten, aus einem Gemische von Leim mit mehr oder weniger Wasser bestehen, gründet *Schattenmann* ein Verfahren den Leim zu prüfen.

Er legt eine abgewogne Menge desselben 24 Stunden lang in kaltes, 12^0 Cels. nicht übersteigendes Wasser, giesst nach dieser Zeit das nicht verschluckte Wasser ab und wägt die Gallerte. Sehr gute Leimsorten (weisse, aus Knochen bereitete Gelatine) geben die 13fache Menge, etwas weniger gute die 10fache, und geringe Sorten nur die 6fache Menge Gallerte. Zugleich kommt in Betracht die Consistenz der gebildeten Gallerten, die bei grösserm Wassergehalt festeste Gallerte beweist vorzügliche Eigenschaften des Leims.

Zwei Wahrnehmungen *Schattenmann*'s sind ferner für die Beurtheilung des Leims von Wichtigkeit: 1) dass die dickern Sorten immer noch stark wasserhaltig sind; 2) dass zweimal gelöster und wiedergetrockneter Leim vollkommner austrocknet und die wasserbindende Eigenschaft beim Wiederlösen in höherem Maasse zeigt, als der nur durch einmaliges Trocknen erhaltne.

Es ist zu bemerken, dass Hautleime bei Aufnahme auch geringrer Quantitäten Wassers sehr weich werden und sich nicht gut wägen lassen, während Knochenleime und Gelatinen hiezu hinlängliche Festigkeit behalten. Schon diess Verhalten giebt Aufschluss über den Ursprung der Leime.

Diess Mittel ist keineswegs genau und am wenigsten giebt es Aufschluss über das, was man von einem Leim eigentlich zu wissen nöthig hat, den Grad seiner Klebkraft. Um diese zu bestimmen, ist von *Weidenbusch* ein Verfahren angegeben, das im Durchtränken ganz gleichgeformter Gypszylinder mit Leimlösung, Trocknen derselben und Bestimmen der Kraft, die nöthig ist, um sie zu zerbrechen, besteht. Die Herstellung der Zylinder ist zeitraubend, die Resultate, die man beim Abreissen erhält, lassen an Uebereinstimmung zu wünschen und es bedarf zu den Versuchen eines besondern, nirgends sonst verwendbaren Apparates, so dass der Wunsch nahe liegt, es möge eine chemische Probe sich finden lassen, mittelst deren die Güte des Leims bestimmt werden kann.

In einigen Leimsorten findet sich Bleizucker, ja man hat in sogenanntem russischen Leim schwefelsaures Bleioxyd wahrgenommen. Beide Körper werden durch Lösen des Leimes, Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung und Schütteln sich erkennen lassen. Das schwefelsaure Bleioxyd wird sich aus der verdünnten und warm erhaltnen Lösung überdiess am Boden des Gefässes abscheiden.

Flüssiger Leim (colle liquide) wird bereitet aus Leimlösung mit Salpetersäure (Indigolösung wird gebläut durch diese Flüssigkeit) oder mit Essigsäure und wenig Alaun (letztrer findet sich im Aschenrückstand, die Essigsäure durch Verdünnen und Destilliren im Destillate).

§ 172. Die Haussenblase soll nach *Redwood* und *Letheby* jetzt häufig verfälscht vorkommen, indem man zwischen die Blätter derselben Leimblätter legt und diese mit aufrollt, oder indem man die noch nasse Blase in starke Leimlösung taucht und so trocknet.

Beide Beobachter geben an, dass unverfälschte Haussenblase weniger Asche (höchstens 0,9 % nach *Letheby*) liefere, als die verfälschte (welche ihm 1,5 Asche zeigte). Der Leim nämlich soll bis zu 4 % Asche enthalten, so dass dessen grösserer Aschengehalt bei einer Beimengung zur Haussenblase sich leicht erkennbar zeigt. Beim Erhitzen mit Wasser giebt verfälschte Waare den unverkennbaren Leimgeruch, unverfälschte nur einen eigenthümlichen Fisch- oder Algengeruch.

§ 173. Gummi, welches vielfach als Verdickungsmittel im Zeugdruck gebraucht wird, soll nach den Angaben von *Sacc* in folgender Weise geprüft werden.

Es dienen als Verdickungsmittel von Beitzen und Farben 1) arabisches Gummi, 2) Senegalgummi und 3) Salabredagummi. Die erstern beiden sind ziemlich hell, hart und kommen in grössern Stücken vor; das Senegalgummi zieht mehr Feuchtigkeit an als das arabische, bildet grössere Stücke als dieses und ist in der Regel dunkler. Das arabische Gummi bleibt trocken und spröde, an trocknen Orten aufbewahrt löst es sich leicht auf und giebt minder saure Lösungen als das Senegalgummi. Das Salabredgummi, heller als die andern, in gewundnen Bändchen vorkommend, giebt eine anfangs ganz farblose, bald aber sich bräunende Lösung.

Die Beimengung von Cerasin zu diesen arabinhaltigen Gummiarten wird erkannt durch Lösen in Wasser, Verdünnen und Filtriren, wobei ersteres auf dem Filter zurückbleibt.

Es hängt die Brauchbarkeit einer Gummisorte ab davon:

1) dass es zarten Farben nicht schade und die Beitzen nicht schwäche;
2) dass es mit gewissen Farben nicht gerinne;
3) dass es eine möglichst dickliche und schleimige wässrige Lösung gebe.

Ad 1. Man prüfe die Einwirkung des Gummi auf Cochenille-rosa für Wolle, wozu genommen wird:

1 Liter Decoct von Cochenille ammoniacale aus 30 Gramm Cochenille und 1 Liter Wasser;
24 Gramm pulverisirter Alaun;
16 ,, Oxalsäure und
375 ,, gepulvertes Gummi.

Die Farbe wird durch ein Seidesieb passirt, auf Wolle aufgedruckt, gedämpft und gewaschen; sie soll ein zartes Rosa ohne Gelb sein.

Um die schwächende Wirkung des Gummi auf Beitzen zu prüfen, mache man eine Mischung von $^1/_{32}$ Liter essigsaurer Thonerde (540 Grm. Alaun auf 1 Liter Wasser), $^{15}/_{32}$ Liter Wasser, 250 Gummipulver, die durch Kochen, Umrühren, Erkaltenlassen, Aufdrucken, Aushängen während 12 Stunden, Waschen, Färben in Krapp und Seifenbad geprüft wird. Gutes Gummi giebt Rosafarben, sehr saures oft gar keine.

Ad 2. Gewisse Bleisalze und Catechu bringen das Gummi leicht zum Gerinnen, die Prüfungsmethode *Sacc*'s besteht in Mengen und Auf lösen von

135 Gramm Catechu in kleinen Stücken,

127 ,, Holzessig,

360 ,, Wasser und Hinzufügen nach erfolgter Lösung von 90 Grm. Salmiak und 97 Grm. essigsaurem Kalk von 15^0 Bé., Aufgiessen der Lösung auf 250 Gramm Gummi, Rühren, Erkaltenlassen und endlich Zuführen von 37 Grm. Lösung von salpetersaurem Kupferoxyd von 50^0 Bé. Ist die durch ein Sieb getriebne Mischung nach 24 Stunden nicht geronnen, so ist das Gummi gut.

Ad 3. Am schwersten ist die Prüfung auf die verdickende Kraft, die bis zu 25 % schwankt.

Das gebräuchliche »Viscosimeter«, ein Trichter mit enger Ausflussmündung, verwirft *Sacc* als täuschende Resultate gebend; die Viscosität stehe nämlich nicht im umgekehrten Verhältniss der Ausflusszeit aus der Trichteröffnung, wie Mischungen von Gummilösung mit Wasser bewiesen. Auch influirt zu sehr die Temperatur auf die Dünnflüssigkeit. Der Verfasser stellt das Aräometer an die Stelle des unzuverlässigen Instruments. Seine Versuche belehrten ihn, dass, wenn die Messung zwischen 15 und 10^0 Cels. vorgenommen werde, je 20 Grm. Gummi in einem Liter Wasser einem Grad Bé. entspreche, doch sei nur dann das Aräometer einigermaassen zuverlässig, wenn die Menge Gummi nicht 200 Grm. auf 1 Liter Wasser überschreite. *Schlumberger* wendet gegen das Aräometer ein, dass seine Angaben ebenfalls von der Temperatur influenzirt seien und dass es sich da nicht anwenden lasse, wo der Gummilösung Beitzen oder Farblösungen schon beigemischt seien, deren Dünnflüssigkeit man oft zu prüfen habe. Ein anderes Viscosimeter, das aus einem Blechzylinder von 9 Centimeter Höhe und 4,5 Centimeter Weite besteht, mit flachem Boden, in dessen Mitte sich ein 4 Millimeter weites Loch befindet, leistet bessre Dienste. Unter dem Boden hängt mit Messingdrähten an den Zylinder befestigt ein Gewicht, das die senkrechte Stellung des Instrumentes beim Eintauchen sichert. Beim Aufstellen des Instrumentes auf eine Flüssigkeit sinkt es um so langsamer ein, je dickflüssiger sie ist, und aus der Zeit, die verstreicht, bis es sich durch die enge Bodenöffnung ganz füllt, kann man auf die Dickflüssigkeit der untersuchten Lösung sehr gut schliessen.

Arabisches Gummi ist zuweilen mit schwefliger Säure gebleicht. Die Lösung desselben, mit ammoniakalischer Cochenillelösung versetzt, bleicht letztre, weil noch schweflige Säure anhängt.

§ 174. Eiweiss. Das im Zeugdruck dienende getrocknete Eiweiss ist nicht selten verfälscht oder verunreinigt. Man hat darin gefunden: Eierschalen, geronnenes Eiweiss, Käsestoff, Gummi, Leim. Durch Auflösen und Absitzenlassen oder Filtriren können Eierschalen und das geronnene Eiweiss abgeschieden werden. Der Käsestoff wird ebenfalls grösstentheils ungelöst zurückbleiben. Versetzt man die Lösung mit etwas Säure und erwärmt gelinde, so wird das Caseïn völlig abgeschieden. Wird bis auf etwa 70° Cels. erwärmt, so gerinnt das Eiweiss. Leim oder Gummi bleiben in Lösung (beim Gerinnen des Eiweisses wird unzweifelhaft ein Theil dieser Körper mit ausgeschieden). Aus dieser kann mit Gerbsäurelösung der Leim und mit Alkohol das Gummi abgeschieden werden. Es ist einleuchtend, dass man die in der angegebnen Weise vorgenommnen Abscheidungen auch zu Bestimmungen benützen kann, aber zugleich auch lässt sich erwarten, dass diese Bestimmungen unsicher und wegen des Trocknens der abgeschiednen Stoffe zeitraubend sei.

Immerhin möchte ein solcher Weg der Untersuchung zu ebenso befriedigenden Resultaten führen, als ein Vorschlag, das Eiweiss durch Chamäleonlösung zu bestimmen, wobei angenommen wird, diese Flüssigkeit wirke weniger auf die obengenannten Stoffe als auf das Eiweiss ein.

XXXVI. Kapitel.

Düngesubstanzen.

§ 175. Bei allen Düngemitteln, natürlichen und künstlichen, wird der Werth bedingt von dem Gehalt 1) an Kali und Natronsalzen, 2) phosphorsauren Salzen und 3) an Stickstoff. Bei letzterem ist nicht gleichgültig, in welcher Verbindung er sich findet, ob als Theil noch unzersetzter organischer Gebilde (z. B. der Muskelfaser, des Leims u. s. w., welche, ehe sie auf das Pflanzenwachsthum wirken können, zerfallen — faulen müssen, also nur allmälig ihren Einfluss äussern), oder als Bestandtheil von Stoffen, die man zu den mineralischen rechnet. Unter letztern findet wieder ein grosser Unterschied der düngenden Kraft statt, namentlich zwischen den Ammoniakverbindungen und den salpetersauren Salzen. Eine vollständige Einsicht in den landwirthschaftlichen

Werth der gewöhnlich komplizirt zusammengesetzten Düngemittel gewährt nur eine vollständige chemische Analyse; allein das, was in den meisten Fällen ausreicht: eine annähernde Werthbestimmung, lässt sich auch durch einfache Mittel erreichen.

Unter den chemischer Prüfung bedürfenden Düngemitteln möchte obenan stehen der Guano, als beinahe die einzige hieher gehörige Substanz, welche sich im Welthandel befindet, und ihrem Ansehen nach viele Verfälschungen zulässt und auch deren genug erfährt.

Ein Verfahren, den Werth desselben zu bestimmen, was beinahe ohne Hülfsmittel und chemische Kenntnisse ausführbar ist, ist von *Stöckhardt* angegeben worden, und wir dürfen dasselbe, als immerhin einigen Aufschluss gebend, hier nicht übergehen.

1) Es wird von ihm empfohlen, Guanosorten, welche klumpig und von sichtbar ungleichartiger Zusammensetzung sind, zu schlämmen, d. h. einige Lothe (in Gramm etwa 50 Gramm) abzuwägen, mit lauem Wasser zu übergiessen, stark umzurühren und von dem gröbern Bodensatz das Gelöste und alle feinern aufgeschwemmten Theilchen abzugiessen, den Bodensatz zu trocknen, wieder zu wägen und das Gewicht desselben in Prozenten vom genommenen Gewicht Guano zu berechnen. Einige Guanosorten enthalten ziemlich viele Steine und groben Sand.

2) Eine andere, ungefähr eben so grosse Menge wird an einem trocknen warmen Orte einige Tage liegen gelassen, um den Gewichtsverlust, der aus Feuchtigkeit besteht, zu bestimmen, auch diese ist dann in Prozenten zu berechnen.

3) Ein Loth Guano soll auf einen eisernen Löffel gebracht und verbrannt werden, das Zurückbleibende, die Asche (die bei guten Sorten weissgrau, nicht gelbroth sein und nicht über 33 % betragen soll), wird wieder gewogen. Alle organischen Stoffe und ein sehr wichtiger Bestandtheil, die Ammoniaksalze, verflüchtigen sich hiebei.

4) Man soll eine kleine Menge, etwa ¼ Loth des zu prüfenden Guano in ein Glas schütten und dasselbe mit ebensoviel einer als gut erkannten Sorte vornehmen, zu beiden einen Kaffeelöffel voll gelöschten Kalk setzen, mit Wasser übergiessen und stark umrühren; der bessere Guano wird einen stärkern Geruch nach Ammoniak (Salmiakgeist) zeigen. Diese Probe gewährt nicht grosse Genauigkeit.

5) Etwa 1 Loth des getrockneten Guano werde auf ein Papierfilter gebracht und öfter mit warmem Wasser übergossen, so dass alles Lösliche durch das Filter abfliesst, sodann werde der Rückstand wieder getrocknet, das Gewicht bestimmt und in Prozenten berechnet. Bei guten Sorten soll der Rückstand etwa 50 Prozent betragen, bei schlechten ist er viel grösser. Zusätze von andern löslichen Salzen, Glaubersalz, Kochsalz u. s. w., verflüchtigen sich nicht. Die Probe 3 giebt daher eine

ungefähre Controle über diesen Versuch, da ein Guano, von dem sich viel lösen lässt, auch viele flüchtige Bestandtheile zeigen soll.

6) Guter Guano soll beim Uebergiessen mit starkem Essig oder Salzsäure nicht viel aufbrausen. Geschieht diess, so ist nicht unwahrscheinlich, dass er mit Kalksteinpulver versetzt worden ist.

Eine andere Methode, die wenigstens in Betreff des Stickstoffgehaltes eine ebenso präzise Lösung der Frage gewährt, ist die von *Melsens*.

Zur Bestimmung des Stickstoffs, d. h. desjenigen, der in den Ammoniaksalzen enthalten ist, macht er sich eine ziemlich konzentrirte Chlorkalklösung, giesst das Klare vom Bodensatz ab, giebt etwas gelöschten Kalk hinzu und lässt aufs Neue das Ganze sich absetzen. Von der nun wieder klar gewordnen Flüssigkeit benützt er $^1/_4$ Liter, giesst sie in eine Glasflasche, zu welcher ein durchbohrter Kork mit dreifach gebogener Gasentwicklungsröhre bereit liegt. Ein Gramm gepulverten Guanos wird in ein Papier gewickelt, in die Chlorkalklösung geworfen und die Flasche schnell mit dem Gasentwicklungsrohr verbunden. Das entweichende Gas wird in einem kalibrirten, mit Wasser gefüllten, umgekehrt in eine Wasserwanne gestellten Zylinder aufgefangen und das Volum desselben (mit der Vorsicht, dass während des Ablesens der Zylinder in die Flüssigkeit so tief eingetaucht wird, dass das Wasser im Innern und die Sperrflüssigkeit aussen in einer Ebene liegen) gemessen. Der Stickstoffgehalt der Guanosorten ist proportional den Voluminen des aufgefangnen (Stickstoff-) Gases, und es wird über den Werth einer Guanosorte vielen Aufschluss geben, wenn man eine als gut erkannte Sorte als normale annimmt.

Diess Verfahren mag in einzelnen Fällen einige Bequemlichkeit gewähren. Viel zuverlässiger ist aber die Stickstoffbestimmung in folgender Weise:

a) Derjenige Theil, der als Ammoniak oder Ammoniumoxydsalz in dem Düngemittel enthalten ist, wird nach § 42, 1 *a* S. 116 bestimmt.

b) Den Gesammtgehalt des Stickstoffs bestimmt man nach Kap. XIX S. 289; wird der Stickstoff, der als Ammoniumoxydsalz vorhanden ist, von dem Gesammtgehalt abgezogen, so erhält man denjenigen Theil, der als organische Substanz (Harnsäure u. s. w.) vorhanden ist.

Die Bestimmung der fixen alkalischen Salze.

Annähernd geschieht diess durch Einäschern einer abgewognen Menge Guanos, Bestimmen des Gesammtgewichts der Asche und Behandeln derselben mit heissem Wasser, bis dieses nichts mehr auflöst, Trocknen und Wägen des Rückstandes. Das Gelöste darf ohne grossen Fehler als Alkalisalze betrachtet werden.

Handelt es sich um genauere Bestimmung derselben, so ist nach § 42 zu verfahren.

Der phosphorsaure Kalk. Der mit Wasser zur Entfernung der Alkalien behandelte Glührückstand wird mit verdünnter Salpetersäure übergossen, es soll dabei kein oder nur sehr geringes Aufbrausen erfolgen. Braust diese Masse stark auf, so hat man auf Zusatz kohlensauren Kalks zu schliessen. Diesen kann man bestimmen durch Uebersättigen mit Normalsalpetersäure und Zurücktitriren mit Normalalkali.

Ist das Brausen nur sehr unbedeutend, so löst man unter Erwärmung in Salzsäure und filtrirt. Die Lösung versetzt man mit Ammoniak und sammelt den Niederschlag, dessen Gewicht man nach dem Auswaschen, Trocknen und Glühen bestimmt. Man kann, ohne grossen Fehler zu begehen, dieses direkt als phosphorsauren Kalk in Rechnung bringen.

Wenn eine ganz genaue Bestimmung der Phosphorsäure verlangt wird, so muss diese nach § 32 S. 88 vorgenommen und aus ihrem Gewichte der phosphorsaure Kalk berechnet werden. Es kommen in den Knochen auf 8 Aeq. Kalkerde 3 Aeq. Phosphorsäure, ein Verhältniss, das man auch im vorliegenden Falle zu Grunde legen darf.

Erster Anhang.

Ueber die aräometrischen Bestimmungsmethoden.

Unter den physikalischen Eigenschaften, aus welchen man auf die chemische Beschaffenheit mancher Körper schliessen kann, ist die häufigst benützte das spezifische Gewicht, d. h. das Gewicht eines Stoffes, verglichen mit dem Gewicht eines andern von demselben Rauminhalt. Besonders sind es Stoffe von tropfbar flüssiger Gestalt, bei deren Prüfung die Beachtung des spezifischen Gewichts von Wichtigkeit, und als Gehaltsbestimmungsmittel vielfach gebraucht ist. Man vergleicht ihr Gewicht, wie bekannt, gewöhnlich mit dem gleichgrossen Volumen destillirten Wassers.

Alle Flüssigkeiten, bei welchen die Bestimmung des spezifischen Gewichts als Gehaltsprobe soll angewandt werden, müssen die Vorbedingung erfüllen, dass die Art der Bestandtheile bekannt ist und nicht fremde auf ihr spezifisches Gewicht einwirkende Stoffe darin enthalten sind. Die qualitative chemische Prüfung muss also vorausgehen, oder man muss sich von dieser Bedingung auf andere Weise überzeugt haben.

Die häufigst zu solchen Proben benützten, weil bequemsten, obschon weniger genauen Instrumente sind die s. g. Aräometer oder Senkwagen. Neben diesen möchte hier nur noch ein anderer, sehr leicht herstellbarer Apparat anzuführen sein.

Das sogenannte Tausendgranfläschchen ist eine kleine Glasflasche, gewöhnlich mit etwas engem Halse, an welchem eine Marke angebracht ist, und einer zweiten Oeffnung zum Austreten der Luft beim Einfüllen von Flüssigkeit versehen, oder mit abgeschliffnem Rande, der mit einer abgeschliffnen Glasplatte gut verschlossen werden kann. Dieselbe fasst, genau bis zur Marke oder bis zum Rande eben voll gefüllt, 1000 Gewichtstheile destillirten Wassers von 4^0 Cels. Das heisst, man

theilt das Gewicht des davon aufgenommnen Wassers in 1000 Einheiten ein. Solcher Gewichtseinheiten hat man aber mehr als 1000 im Vorrath, und ausserdem eine Tara für das leere Glas (und den Deckel). Der Gebrauch einer solchen vom Mechaniker fertig gelieferten Einrichtung ist sehr leicht einzusehen. Beim Abwägen des mit irgend einer Flüssigkeit genau gefüllten Glases ergiebt das gefundne Gewicht unmittelbar das spez. Gewicht der Flüssigkeit, d. h. man erfährt, wie viel sie wiegt, wenn das ihr gleichgrosse Volumen destillirten Wassers 1000 wiegt.

Will man auf den Vortheil der Entbehrlichkeit jeder Rechnung verzichten, so kann zu diesem Verfahren ein jedes Gläschen dienen, das auf eine der oben angegebnen Arten der Bedingung entspricht, sich genau bis zu einem gewissen Punkte füllen zu lassen. Ein Arzneigläschen mit abgeschliffnem Rand und einem darauf passenden Glasplättchen thut den Dienst vollkommen. Man tarirt es leer und gut getrocknet, und merkt sich dann (am einfachsten durch Einschreiben mit dem Diamant auf dem Glase selbst) das Gewicht an Wasser von einer bestimmten mittleren Temperatur, das es fasst. Nach dem Füllen und Abwägen mit irgend einer andern Flüssigkeit ist nun noch die Zurückführung des Gewichtes auf die = 1000 zu setzende Einheit des Wassers durch eine kleine Rechnung vorzunehmen. Das Gewicht des Wassers, welches das Glas fasst, sei m, das von Weingeist z. B. $m - n$, so ist $m : m - n = 1000 : x$, oder $x = \frac{m-n \times 1000}{m}$.

Die Aräometer gründen sich auf den physikalischen Lehrsatz, dass ein fester Körper, der in eine Flüssigkeit eingetaucht ist, so viel von seinem Gewichte verliert, als ein mit dem Körper gleichgrosses Flüssigkeitsvolumen wiegt. Taucht man irgend einen festen Körper in Flüssigkeiten ein, die nicht gleiches spez. Gewicht haben, so wird der feste Körper auch ungleich viel von seinem Gewichte verlieren, in der spez. schweren natürlich mehr als in der leichtern. Diess ist das Verhalten derjenigen Körper, die spez. schwerer sind als die betreffenden Flüssigkeiten, in welche man sie einsenkt, d. h. solcher, die völlig untersinken. Bei Körpern, die aber spez. leichter sind, d. h. solchen, die nicht ganz unterzutauchen vermögen, geschieht dem genannten Gesetz in etwas veränderter Gestalt Genüge. Ein solcher Körper wird, weil er begreiflich nicht mehr an Gewicht verlieren kann, als er hat — sein ganzes Gewicht verlieren — er wird schwimmen, d. h. theilweise wenigstens über die Flüssigkeitsoberfläche herausragen. Einsinken wird er so weit, bis er ein Flüssigkeitsvolumen verdrängt hat, das ein absolutes Gewicht hat, welches so gross wie sein eigenes ist.

Denkt man sich einen Körper, der ein Volum von 2 Kubikcentimetern und ein absolutes Gewicht von 1 Gramm hat, so wird dieser in

Wasser, weil 1 Kubikcentimeter Wasser 1 Gramm wiegt, gerade zur Hälfte einsinken, und zur Hälfte herausragen. In einer Flüssigkeit, die das doppelte spez. Gewicht von dem des Wassers hätte, würde er nur um den vierten Theil, in einer Flüssigkeit, von der 1 Kubikcentimeter 0,75 Gramm wiegt, würde er zu $^2/_3$ einsinken, und $^1/_3$ davon herausragen, oder mit andern Worten: in drei Flüssigkeiten, deren spez. Gewichte sich verhalten wie 2 : 1 : $^3/_4$, verhielten sich die eingesunkenen Theile wie $^1/_4$: $^1/_2$: $^2/_3$. Das heisst: sie stehen im umgekehrten Verhältniss der spez. Gewichte der drei Flüssigkeiten.

Ein solcher Körper, vermittelst dessen man die spezifischen Gewichte der Flüssigkeiten aus der Tiefe seines Einsinkens in denselben bemessen will, muss begreiflich eine hiezu passende Form haben. Die gewöhnlichste ist ein zylindrischer hohler Glaskörper, unten in eine etwas beschwerte Kugel mündend, damit er sich vertikal in Flüssigkeiten halte, und oben mit einer dünnen, in Grade eingetheilten, spindelförmigen Verlängerung versehen, um die Unterschiede des Einsinkens deutlich beobachten zu können. Körper der Art heissen Aräometer mit Skale (zum Unterschied der s. g. Gewichts-Aräometer, die hier unbeachtet bleiben können).

Ein erstes Erforderniss für solche Instrumente ist, dass sie in allen Flüssigkeiten, für die sie bestimmt sind, weder ganz untersinken, noch mit der ganzen Skale herausragen. Das Wasser hat das spez. Gewicht = 1000; soll ein Aräometer hergestellt werden, das tauglich wäre zur Bestimmung des spez. Gewichts von Flüssigkeiten, die schwerer als Wasser sind, so wie solcher, die leichter sind, so müsste es im Wasser bis ungefähr zur Mitte der Skale (durch passende Belastung der Kugel erreichbar) einsinken, etwas tiefer in leichtern und weniger tief in schwerern Flüssigkeiten, immer aber so, dass nur ein Theil der Skale herausragt, oder eingesenkt ist.

Ein Instrument, diesen Forderungen genügend, müsste eine sehr lange Skale haben, darum zerbrechlich und unbequem sein; desswegen hat man besondere Instrumente für die vorkommenden Flüssigkeiten die leichter als Wasser sind, und andere für jene, die schwerer als Wasser sind.

Wenn oben gesagt worden, Skalenaräometer seien Apparate, mittelst deren man aus dem Volum des in einer Flüssigkeit einsinkenden Theils auf das spez. Gewicht der Flüssigkeit, in die man einsenkt, schliessen kann, so hat das nur beschränkte Richtigkeit, insofern als die wenigsten erkennen lassen, der wievielste Theil ihres ganzen Volums eingesunken ist, und der wievielste herausragt; sie leisten vielmehr nur den Dienst, dass sie ein ungleich tiefes Einsinken in verschiedenen Flüssigkeiten zeigen, ohne anzugeben, wie viel diess vom ganzen Volumen betrage.

Es giebt aber ein Instrument, das von *Gay Lussac* construirte Volumeter, dessen Eintheilung so beschaffen ist, dass ein Grad gleich ist dem hundertsten Theil des in Wasser eintauchenden Volums des Instrumentes. Der Punkt, bis wohin es in Wasser einsinkt, ist mit 100 bezeichnet, und aufwärts Grad 101, 102 u. s. w., abwärts 99, 98 u. s. w. aufgetragen. Sinkt es in einer Flüssigkeit a bis zu 120^0 ein, in b bis zu 90^0, so heisst das so viel: 120 Volumina a sind so schwer wie 100 Volumina Wasser, und 90 Volumina b so schwer wie 100 Volumina Wasser; a also hat das spez. Gewicht $= \frac{100}{120} = 0,833$, $b = \frac{100}{90} = 1111$. Dieses Instrument, zwar eine kleine Rechnung nöthig machend, ist ein sehr schätzenswerthes, aber wenig in Gebrauch.

Eine andere Art Aräometer sind diejenigen, welche geradezu das spez. Gewicht der Flüssigkeiten angeben, in welche man sie eintaucht.

Dieselben haben nicht eine Gradeintheilung, d. h. die Spindel trägt nicht Abtheilungen von gleicher Höhe, sondern die Entfernungen der Theilstriche nach oben hin werden grösser, weil die Unterschiede des Einsinkens des Instruments für gleiche Unterschiede der spez. Gewichte bei spez. leichtern Flüssigkeiten grösser sind als bei schwerern. Dass diess so sein muss, wird deutlich aus folgender Ueberlegung: das Volumeter in Flüssigkeiten von

lumeter in Flüssigkeiten von	1,000	0,900	0,800	0,700 u.	0,600
spez. Gew. eingetaucht, würde darin einsinken bis zum Grad	100	111	1.25	142,8	166,6

weil $\frac{100}{111} = 0,9$ $\frac{100}{125} = 0,8$ $\frac{100}{142,8} = 0,7$ $\frac{100}{166,6} = 0,6$ ist; während also die Unterschiede der spez. Gewichte immer = 10 sind, wächst die Zahl der Grade, da die erste Differenz 11, die zweite 14, die dritte 17,8, die vierte 23,8 beträgt. Wollte man also bei einem solchen Instrument anstatt der gleichgrossen Volumetergrade die unmittelbaren Angaben des spez. Gewichts anbringen, so wären

die Zahl 0,9 dahin zu setzen, wo der Theilstrich 111
die Zahl 0,8 ,, ,, ,, ,, ,, ,, 125
die Zahl 0,7 ,, ,, ,, ,, ,, ,, 142,8

steht, also in immer grösseren Entfernungen von einander.

Ganz ähnlich ist die Eintheilung des in England gebräuchlichen Aräometers von *Twaddle*. Es heissen die ungleichen Abschnitte der Spindel zwar Grade und es sind nicht die spezifischen Gewichte, welchen sie entsprechen, beigeschrieben, doch gehören sie eben wegen der Constanz der Grade und der Zunahmen des spez. Gewichts in die gleiche Reihe mit den vorigen beiden Instrumenten.

Die Vorzüge des *Twaddle*'schen Instruments bestehen darin, dass es 1) für die Unterschiede der spez. Gewichte zwischen 1,000 und 2,000 zweihundert Grade enthält, also viel kleinere Schwankungen der Dich-

tigkeit von Flüssigkeiten angiebt als die meisten andern Aräometer. Eine nothwendige üble Folge einer solchen genauern Eintheilung wäre freilich eine sehr lange Skale oder sehr niedrige Grade; beiden wird aber abgeholfen, indem das Ganze aus 6 verschiedenen Aräometern besteht, von welchen das erste z. B. die Grade 0°—26°, das zweite 24°—60° u. s. w. enthält. Das ganze Feld der Grade bekommt so eine Länge von etwa 20 Zollen; 2) weil die einzelnen Grade constante Zunahmen des spez. Gewichtes repräsentiren, kann man, unter Voraussetzung der Kenntniss des sehr einfachen Eintheilungsprinzips, aus dem Ablesen eines Grades unmittelbar die entsprechende Dichtigkeit der Flüssigkeit ersehen. Das Eintheilungsprinzip aber ist folgendes: das spez. Gewicht des Wassers wird zu 1000 gesetzt, jeder Dichtigkeitszunahme um 5 Einheiten entspricht ein Grad, also ist z. B.

1° *Twaddle* = 1,005
2° ,, = 1,010
7° ,, = 1,035.

Es ist also der abgelesne Grad nur mit 5 zu vermehren und die gefundne Zahl zu 1,000 zu addiren, um das spezifische Gewicht der geprüften Flüssigkeit zu finden.

Es erwachsen aus dieser Eintheilung mancherlei Vortheile, z. B. eine Gallone (engl.) destillirten Wassers wiegt 10 Pfund (engl.); man erfährt durch Einsenken des *Twaddle*'schen Instruments in eine Lauge, eine Säure etc. leicht mit Hülfe der erwähnten Multiplication, wie schwer die Gallone dieser Flüssigkeit ist. Z. B. eine Säure von 50° *Twaddle* hat das spez. Gewicht 1,250, die Gallone wiegt also 12½ Pfund.

Oder ein Liter dest. Wassers wiegt 1000 Gramm, ein Liter einer Flüssigkeit von beispielsweise 20° *Twaddle* wiegt 1100 Gramm, nämlich 1000 Gr. + 20 × 5 Grm. u. s. w.

I. Folgende sind die der Skale von *Twaddle* entsprechenden spezifischen Gewichte.

a. Grad *Twaddle.*	*b.* Spez. Gewicht.	*a.* Grad *Twaddle.*	*b.* Spez. Gewicht.	*a.* Grad *Twaddle.*	*b.* Spez. Gewicht.	*a.* Grad *Twaddle.*	*b.* Spez. Gewicht.
0°	1000	51	1255	102	1510	153	1765
1	1005	52	1260	103	1515	154	1770
2	1010	53	1265	104	1520	155	1775
3	1015	54	1270	105	1525	156	1780
4	1020	55	1275	106	1530	157	1785
5	1025	56	1280	107	1535	158	1790
6	1030	57	1285	108	1540	159	1795
7	1035	58	1290	109	1545	160	1800
8	1040	59	1295	110	1550	161	1805
9	1045	60	1300	111	1555	162	1810
10	1050	61	1305	112	1560	163	1815
11	1055	62	1310	113	1565	164	1820
12	1060	63	1315	114	1570	165	1825
13	1065	64	1320	115	1575	166	1830
14	1070	65	1325	116	1580	167	1835
15	1075	66	1330	117	1585	168	1840
16	1080	67	1335	118	1590	169	1845
17	1085	68	1340	119	1595	170	1850
18	1090	69	1345	120	1600	171	1855
19	1095	70	1350	121	1605	172	1860
20	1100	71	1355	122	1610	173	1865
21	1105	72	1360	123	1615	174	1870
22	1110	73	1365	124	1620	175	1875
23	1115	74	1370	125	1625	176	1880
24	1120	75	1375	126	1630	177	1885
25	1125	76	1380	127	1635	178	1890
26	1130	77	1385	128	1640	179	1895
27	1135	78	1390	129	1645	180	1900
28	1140	79	1395	130	1650	181	1905
29	1145	80	1400	131	1655	182	1910
30	1150	81	1405	132	1660	183	1915
31	1155	82	1410	133	1665	184	1920
32	1160	83	1415	134	1670	185	1925
33	1165	84	1420	135	1675	186	1930
34	1170	85	1425	136	1680	187	1935
35	1175	86	1430	137	1685	188	1940
36	1180	87	1435	138	1690	189	1945
37	1185	88	1440	139	1695	190	1950
38	1190	89	1445	140	1700	191	1955
39	1195	90	1450	141	1705	192	1960
40	1200	91	1455	142	1710	193	1965
41	1205	92	1460	143	1715	194	1970
42	1210	93	1465	144	1720	195	1975
43	1215	94	1470	145	1725	196	1980
44	1220	95	1475	146	1730	197	1985
45	1225	96	1480	147	1735	198	1990
46	1230	97	1485	148	1740	199	1995
47	1235	98	1490	149	1745	200	2000
48	1240	99	1495	150	1750		
49	1245	100	1500	151	1755		
50	1250	101	1505	152	1760		

Man nennt Aräometer der besprochnen Art solche mit rationeller Skale, zum Unterschiede von den nachfolgend beschriebnen »mit empirischer«, man könnte auch sagen mit willkürlicher Skale.

Unter diesen Aräometern sind die gebräuchlichsten die von *Beaumè* und *Beck*. Jeder der beiden Erfinder konstruirte zwei Aräometer, eines für Flüssigkeiten, die spez. leichter als Wasser sind, und eines für spez. schwerere. *Beaumè*'s Eintheilung beruht auf folgenden Grundlagen. In einer Lösung von 1 Gewichtstheil Kochsalz und 9 Gewichtstheilen Wasser soll das für spezifisch leichtere Flüssigkeiten bestimmte Instrument bis nahe zum untern Ende der Spindel eintauchen; der Punkt, bis wohin es eintaucht, heisst 0, der Punkt, bis zu welchem es in destillirtem Wasser eintaucht, heisst 10, der Zwischenraum zwischen beiden wird in 10 gleiche Theile, Grade, eingetheilt, und solche Grade, bis auf etwa 40 auf der Spindel aufwärts gehend, aufgetragen. Für spez. schwerere Flüssigkeiten belastet er sein Instrument so, dass es in destillirtem Wasser bis beinahe zum obern Ende der Spindel eintaucht; eingesenkt in eine Flüssigkeit aus 15 Kochsalz und 85 Wasser sinkt es bis zu einem tiefer liegenden Punkt, den er Grad 15 nennt. Grade gleicher Grösse, wie zwischen 0 und 15, trägt er, bis zu etwa 70 abwärts gehend, auf der Spindel auf.

Beck's Aräometer, sowohl das für spez. leichtere, als das für schwerere Flüssigkeiten, haben ihren Nullpunkt an der Stelle, bis zu welcher sie in destillirtem Wasser einsinken (bei dem einen liegt sie am obern, beim andern natürlich am untern Ende der Skale), und mit 30^0 wird der Punkt des für spez. leichtre Flüssigkeiten bestimmten Instruments bezeichnet, bis zu welchem es in einer Flüssigkeit von 0,850 spez. Gewicht untersinkt. Grade von derselben Grösse, wie die 30 zwischen beiden genannten Punkten liegenden, werden aufwärts für schwerere und abwärts für leichtere Flüssigkeiten aufgetragen.

Cartier's weniger gebräuchliches Instrument unterscheidet sich von dem *Beaumè*'schen nur dadurch, dass je 15^0 des erstern 16^0 des letztern ausmachen.

Es ist einleuchtend, dass Derjenige, welcher sich dieser Instrumente bedienen will, einer Reduktionstabelle bedarf, die ihm angiebt, welchen spez. Gewichten die willkürlichen Grade dieser Aräometer entsprechen. Weil diese Instrumente zu so allgemeinem Gebrauch gelangt sind, haben mehrere Physiker sich bemüht, solche Reduktionstabellen zu entwerfen. Die folgenden beiden Tabellen geben in der ersten Kolonne die Grade an, in der zweiten die spez. Gewichte, welchen die *Beaumè*'schen Grade, in der dritten diejenigen, welchen die *Beck*'schen Grade entsprechen; bei der Tabelle für leichtere Flüssigkeiten ist eine Kolonne eingeschaltet, in welcher die spez. Gewichte auf *Cartier*'sche Grade zurückgeführt sind.

II. Tabelle für Zurückführung der Aräometergrade von *Beaumè* und *Beck* auf das spezifische Gewicht von Flüssigkeiten, die **schwerer** als Wasser sind.

Grade.	*Beaumè* bei 12,5° Cels.	*Beck.*	Grade.	*Beaumè* bei 14,4° Cels.	*Beck.*
0	1,000	1,0000	39	1,3451	1,2977
1	1,0066	1,0059	40	1,3571	1,3077
2	1,0133	1,0119	41	1,3694	1,3178
3	1,0201	1,0180	42	1,3818	1,3281
4	1,0270	1,0241	43	1,3045	1,3386
5	1,0340	1,0303	44	1,4094	1,3492
6	1,0401	1,0366	45	1,4206	1,3600
7	1,0483	1,0429	46	1,4339	1,3710
8	1,0556	1,0494	47	1,4476	1,3821
9	1,0630	1,0559	48	1,4615	1,3934
10	1,0704	1,0625	49	1,4758	1,4050
11	1,0780	1,0692	50	1,4902	1,4167
12	1,0857	1,0759	51	1,4951	1,4286
13	1,0935	1,0828	52	1,5200	1,4407
14	1,0094	1,0897	53	1,5353	1,4530
15	1,1095	1,0968	54	1,5510	1,4655
16	1,1176	1,1039	55	1,6471	1,4783
17	1,1259	1,1111	56	1,6667	1,4912
18	1,1343	1,1184	57	1,6868	1,5044
19	1,1408	1,1258	58	1,7074	1,5179
20	1,1585	1,1333	59	1,7285	1,5315
21	1,1603	1,1409	60	1,7501	1,5454
22	1,1692	1,1486	61	1,7722	1,5596
23	1,1783	1,1565	62	1,7950	1,5741
24	1,1875	1,1644	63	1,8184	1,5888
25	1,1968	1,1724	64	1,8423	1,6038
26	1,2063	1,1806	65	1,8669	1,6190
27	1,2160	1,1888	66	1,8922	1,6346
28	1,2258	1,1972	67	1,9180	1,6505
29	1,2358	1,2057	68	1,9447	1,6667
30	1,2459	1,2143	69	1,9721	1,6832
31	1,2562	1,2230	70	2,0003	1,7000
32	1,2667	1,2319	71		1,7172
33	1,2773	1,2409	72		1,7347
34	1,2881	1,2500	73		1,7526
35	1,2992	1,2593	74		1,7708
36	1,3003	1,2687	75		1,7895
37	1,3217	1,2782	76		1,8085
38	1,3333	1,2879			

III. Tabelle für Zurückführung der Aräometergrade von *Beaumè*, *Beck* und *Cartier* auf das spezifische Gewicht von Flüssigkeiten, die **leichter** als Wasser sind.

Grade.	*Beaumè* bei 12,5 G. Cels.	*Cartier* bei 12,5 G. Cels.	*Beck.*	Grade.	*Beaumè* bei 12,5 G. Cels.	*Cartier* bei 12,5 G. Cels.	*Beck.*
0			1,0000	31	0,8742	0,8708	0,8457
1			0,9941	32	0,8690	0,8652	0,8415
2			0,9883	33	0,8639	0,8598	0,8374
3			0,9826	34	0,8588	0,8545	0,8333
4			0,9770	35	0,8538	0,8491	0,8292
5			0,9714	36	0,8488	0,8439	0,8252
6			0,9659	37	0,8439	0,8387	0,8212
7			0,9604	38	0,8391	0,8336	0,8173
8			0,9550	39	0,8343	0,8286	0,8133
9			0,9497	40	0,8295		0,8095
10	1,0000		0,9444	41	0,8249		0,8061
11	0,9932		0,9392	42	0,8202		0,8018
12	0,9865		0,9340	43	0,8156		8,7981
13	0,9799		0,9289	44	0,8111		0,7944
14	0,9733	0,9764	0,9239	45	0,8066		0,7907
15	0,9669	0,9695	0,9189	46	0,8022		0,7871
16	0,9605	0,9627	0,9139	47	0,7978		0,7834
17	0,9502	0,9560	0,9090	48	0,7935		0,7799
18	0,9480	0,9493	0,9042	49	0,7892		0,7763
19	0,9420	0,9427	0,8994	50	0,7849		0,7727
20	0,9359	0,9363	0,8947	51	0,7807		0,7692
21	0,9300	0,9299	9,8900	52	0,7766		0,7658
22	0,9241	0,9237	0,8854	53	0,7725		0,7623
23	0,9183	0,9175	0,8808	54	0,7684		0,7589
24	0,9125	0,9114	0,8762	55	0,7643		0,7556
25	0,9068	0,9054	0,8717	56	0,7604		0,7522
26	0,9012	0,8994	0,8673	57	0,7565		0,7489
27	0,8957	0,8935	0,8629	58	0,7526		0,7456
28	0,8902	0,8877	0,8585	59	0,7487		0,7423
29	0,8848	0,8820	0,8542	60	0,7449		0,7391
30	0,8795	0,8763	0,8500				

Es giebt noch eine dritte Art Aräometer, sogenannte Prozentaräometer oder spezielle Aräometer, das sind Instrumente, auf welchen sich weder Grade noch spezifische Gewichte der Flüssigkeiten, sondern die Prozentgehalte derjenigen Bestandtheile aufgezeichnet finden, um derentwillen man die aräometrische Probe anstellt.

Salzwaagen z. B. sind solche Aräometer, auf welchen die Eintheilung den Prozenten von festem Kochsalz in Salzlösungen entspricht; Saccharometer solche, welche den Prozentgehalt des Zuckers in seinen Lösungen angeben u. s. w.

Die einzige Bequemlichkeit, welche diese Instrumente bieten, ist, dass man bei ihrer Anwendung eine Reduktionstabelle, wie sie bei andern, um den einem gewissen spezifischen Gewicht entsprechenden prozentischen Gehalt nachzuschlagen, nöthig ist, entbehrlich machen. Da-

gegen ist der grosse Nachtheil damit verbunden, dass man für jede andere Flüssigkeit ein anderes Instrument nöthig hat. Die bekanntesten dieser Instrumente sind die unten zu erwähnenden Alkoholometer.

Die nachfolgenden Tabellen enthalten die Zurückführungen der spez. Gewichte der häufigst vorkommenden Flüssigkeiten von veränderlichem Gehalt der Bestandtheile auf den Prozentgehalt.

IV. Tabelle über den Prozentgehalt der wasserhaltigen Schwefelsäure an wasserfreier und an konzentrirter Säure (SO_3+HO) bei verschiedenen spezif. Gewichten.

Spezifisches Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Konzentrirte Säure.	Spezifisches Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Konzentrirte Säure.
1,849	81,5	100	1,476	48,1	59
1,848	80,7	99	1,466	47,3	58
1,846	79,9	98	1,456	46,6	57
1,844	79,1	97	1,446	45,7	56
1,841	78,3	96	1,436	44,9	55
1,838	77,4	95	1,427	44,0	54
1,834	76,7	94	1,417	43,2	53
1,829	75,8	93	1,407	42,4	52
1,823	75,0	92	1,398	41,6	51
1,818	74,2	91	1,388	40,8	50
1,812	73,4	90	1,379	40,0	49
1,804	72,6	89	1,370	39,1	48
1,796	71,8	88	1,361	38,3	47
1,787	70,9	87	1,353	37,5	46
1,777	70,1	86	1,344	36,7	45
1,769	69,3	85	1,335	35,9	44
1,757	68,5	84	1,326	35,1	43
1,747	67,7	83	1,317	34,3	42
1,736	66,9	82	1,308	33,4	41
1,725	66,1	81	1,300	32,6	40
1,712	65,2	80	1,291	31,8	39
1,699	64,4	79	1,282	31,0	38
1,687	63,3	78	1,274	30,2	37
1,675	62,8	77	1,265	29,4	36
1,663	62,0	76	1,257	28,5	35
1,652	61,2	75	1,248	27,7	34
1,642	60,3	74	1,241	26,9	33
1,632	59,6	73	1,233	26,3	32
1,620	58,7	72	1,225	25,5	31
1,609	57,9	71	1,218	24,1	30
1,598	57,1	70	1,211	23,7	29
1,587	56,3	69	1,203	22,8	28
1,576	55,5	68	1,196	22,0	27
1,565	54,6	67	1,188	21,2	26
1,550	53,8	66	1,179	20,4	25
1,539	53,0	65	1,171	19,6	24
1,528	52,2	64	1,163	18,8	23
1,517	51,4	63	1,155	17,9	22
1,507	50,6	62	1,148	17,1	21
1,496	49,7	61	1,141	16,3	20
1,486	48,9	60	1,133	15,5	19

Spezifisches Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Konzentrirte Säure.	Spezifisches Gewicht.	Wasserfreie Säure.	Konzentrirte Säure.
1,125	14,7	18	1,061	7,3	9
1,117	13,9	17	1,054	6,5	8
1,109	13,1	16	1,048	5,7	7
1,102	12,2	15	1,041	4,9	6
1,095	11,4	14	1,034	4,1	5
1,089	10,6	13	1,027	3,3	4
1,081	9,8	12	1,021	2,4	3
1,074	9,0	11	1,014	1,6	2
1,068	8,2	10	1,007	0,8	1

V. Tabelle über den Prozentgehalt der Salzsäure an Chlor und an wasserfreier Salzsäure.

Spez. Gew.	Chlorgehalt.	Salzsäuregeh.	Spez. Gew.	Chlorgehalt.	Salzsäuregeh.
1,2000	39,675	40,777	1,1267	24,996	25,690
1,1982	39,278	40,369	1,1247	24,599	25,282
1,1964	38,882	39,961	1,1227	24,202	24,874
1,1946	38,485	39,554	1,1206	23,805	24,466
1,1928	38,089	39,146	1,1185	23,408	24,058
1,1910	37,692	38,738	1,1164	22,012	23,650
1,1893	37,296	38,330	1,1143	22,615	23,242
1,1875	36,900	37,923	1,1123	22,218	22,834
1,1857	36,503	37,516	1,1102	21,822	22,426
1,1846	36,107	37,108	1,1082	21,425	22,019
1,1822	35,707	36,700	1,1061	21,028	21,611
1,1802	35,310	36,292	1,1041	20,632	21,204
1,1782	34,913	35,884	1,1020	20,235	20,796
1,1762	34,517	35,476	1,1000	19,837	20,388
1,1741	34,121	35,068	1,0980	19,440	19,980
1,1721	33,724	34,660	1,0960	19,044	19,572
1,1701	33,328	34,252	1,0939	18,647	19,165
1,1681	32,931	33,845	1,0919	18,250	18,757
1,1661	32,535	33,437	1,0899	17,854	18,349
1,1641	32,136	33,029	1,0879	17,457	17,941
1,1620	31,746	32,621	1,0859	17,060	17,534
1,1599	31,343	32,213	1,0838	16,664	17,126
1,1578	30,946	31,805	1,0818	16,267	16,718
1,1557	30,550	31,398	1,0798	15,870	16,310
1,1537	30,153	30,090	1,0778	15,474	15,902
1,1515	29,757	30,582	1,0758	15,077	15,494
1,1494	29,361	30,174	1,0738	14,680	15,087
1,1473	28,964	29,767	1,0718	14,284	14,679
1,1452	28,567	29,359	1,0697	13,887	14,271
1,1431	28,171	28,951	1,0677	13,490	13,863
1,1410	27,772	28,544	1,0657	13,094	13,457
1,1389	27,376	28,136	1,0637	12,697	13,049
1,1369	26,979	27,728	1,0617	12,300	12,641
1,1349	26,583	27,321	1,0597	11,903	12,233
1,1328	26,186	26,913	1,0577	11,506	11,825
1,1308	25,789	26,505	1,0557	11,109	11,418
1,1287	25,392	26,098	1,0557	10,712	11,010

Spez. Gew.	Chlorgehalt.	Salzsäuregeh.	Spez. Gew.	Chlorgehalt.	Salzsäuregeh.
1,0517	10,316	1,0602	1,0259	5,158	5,301
1,0497	9,919	1,0194	1,0239	4,762	4,894
1,0477	9,522	9,786	1,0220	4,365	4,486
1,0457	9,126	9,379	1,0200	3,968	4,078
1,0437	8,729	8,971	1,0180	3,571	3,670
1,0417	8,332	8,563	1,0160	3,174	3,262
1,0397	7,935	8,155	1,0140	2,778	2,854
1,0377	7,538	7,747	1,0120	2,381	2,447
1,0357	7,141	7,340	1,0100	1,984	2,039
1,0337	6,745	6,932	1,0080	1,588	1,631
1,0318	6,348	6,524	1,0060	1,191	1,124
1,0298	5,951	6,116	1,0040	0,795	0,816
1,0299	5,554	5,709	1,0020	0,397	0,408

VI. Tabelle über den Gehalt der wasserhaltigen Salpetersäure an wasserfreier Säure bei verschiedenen spezifischen Gewichten.

Spez. Gew.	Säure-prozente.	Spez. Gew.	Säure-prozente.	Spez. Gew.	Säure-prozente.	Spez. Gew.	Säure-prozente.
1,500	79,7	1,419	59,8	1,295	39,8	1,140	19,9
1,498	78,9	1,415	59,0	1,289	39,0	1,134	19,1
1,496	78,1	1,411	58,2	1,283	38,3	1,129	18,3
1,494	77,3	1,406	57,4	1,276	37,5	1,123	17,5
1,491	76,5	1,402	56,5	1,270	36,7	1,117	16,7
1,488	75,7	1,398	55,8	1,264	35,9	1,111	15,9
1,485	74,9	1,394	55,0	1,258	35,1	1,105	15,1
1,482	74,1	1,388	54,2	1,252	34,3	1,099	14,3
1,479	73,3	1,383	53,4	1,246	33,5	1,093	13,5
1,476	72,5	1,378	52,6	1,240	32,7	1,088	12,7
1,473	71,7	1,373	51,8	1,234	31,9	1,082	11,9
1,474	70,9	1,368	51,1	1,228	31,1	1,076	11,2
1,467	70,1	1,363	50,2	1,221	30,3	1,071	10,4
1,464	69,4	1,358	49,4	1,215	29,5	1,065	9,6
1,460	69,3	1,353	48,6	1,208	28,7	1,059	8,8
1,457	67,7	1,348	47,8	1,202	27,9	1,054	8,0
1,453	66,9	1,343	47,0	1,196	27,1	1,048	7,2
1,450	66,1	1,338	46,2	1,189	26,3	1,043	6,4
1,446	65,3	1,332	45,4	1,183	25,5	1,037	5,6
1,442	64,5	1,327	44,6	1,177	24,7	1,032	4,8
1,439	63,8	1,322	43,8	1,171	23,9	1,027	4,0
1,435	63,0	1,316	43,0	1,165	23,1	1,021	3,2
1,431	62,2	1,311	42,2	1,159	22,3	1,016	2,4
1,427	61,4	1,306	41,4	1,153	21,5	1,011	1,6
1,423	60,6	1,300	40,6	1,146	20,7	1,005	0,8

VII. Tabelle über die Konzentration der Essigsäure.

Wasserfreie Säure in 100 Theilen n. Gew.	Dichtigkeit bei 15° Cels.	Wasserfreie Säure in 100 Theilen n. Gew.	Dichtigkeit bei 15° Cels.	Wasserfreie Säure in 100 Theilen n. Gew.	Dichtigkeit bei 15° Cels.
0	1,0000	29	1,0472	58	1,0740
1	1,0019	30	1,0485	59	1,0745
2	1,0037	31	1,0498	60	1,0749
3	1,0055	32	1,0510	61	1,0753
4	1,0072	33	1,0522	62	1,0756
5	1,0089	34	1,0537	63	1,0759
6	1,0107	35	1,0546	64	1,0762
7	1,0124	36	1,0558	65	1,0764
8	1,0141	37	1,0569	66	1,0765
9	1,0159	38	1,0580	67	1,0766
10	1,0177	39	4,0591	68	1,0766
11	1,0194	40	1,0601	69	1,0766
12	1,0211	41	1,0611	70	1,0765
13	1,0228	42	1,0621	71	1,0763
14	1,0245	43	1,0631	72	1,0759
15	1,0261	44	1,0640	73	1,0754
16	1,0277	45	1,0649	74	1,0748
17	1,0293	46	1,0658	75	1,0741
18	1,0310	47	1,0667	76	1,0732
19	1,0326	48	1,0675	77	1,0722
20	1,0342	49	1,0683	78	1,0710
21	1,0358	50	1,0691	79	1,0696
22	1,0373	51	1,0698	80	1,0681
23	1,0389	52	1,0705	81	1,0664
24	1,0404	53	1,0711	82	1,0646
25	1,0419	54	1,0717	83	1,0626
26	1,0433	55	1,0723	84	1,0603
27	1,0447	56	1,0729	85	1,0574
28	1,0460	57	1,0735	85,11*)	1,0570

VIII. Tabelle über den Gehalt des wässerigen Kalis an trocknem Kali.

Spez. Gew.	Kali-Prozente.	Spez. Gew.	Kali-Prozente.	Spez. Gew.	Kali-prozente.	Spez. Gew.	Kali-prozente.
1,3300	28,290	1,2268	20,935	1,1308	13,013	1,0478	5,002
1,3131	27,158	1,2122	19,803	1,1182	11,882	1,0369	3,961
1,2966	26,027	1,1979	18,671	1,1059	10,750	1,0260	2,829
1,2805	24,895	1,1838	17,540	1,0938	9,619	1,0153	1,697
1,2648	23,764	1,1702	16,408	1,0819	8,487	1,0050	0,5658
1,2493	22,632	1,1568	15,277	1,0703	7,355		
1,2342	21,500	1,1437	14,145	1,0589	6,224		

*) Man sieht aus der Tabelle, wie das spez. Gewicht nur ein beschränktes Bestimmungsmittel für den Gehalt ist, über 66-, 67- und 68prozentige Säure wird spez. leichter, so dass 85prozentige ungefähr das nämliche spez. Gewicht wie 38prozentige hat.

IX. Tabelle über den Gehalt der Lösungen von kohlensaurem Kali an trocknem Salz nach *Gerlach*.

Proz.	Spez. Gew.	Proz.	Spez. Gew.	Proz.	Spez. Gew.	Proz.	Spez. Gew.
1	1,00914	14	1,13199	27	1,26787	40	1,41870
2	1,01829	15	1,14179	28	1,27893	41	1,43104
3	1,02743	16	1,15200	29	1,28999	42	1,44338
4	1,03658	17	1,16222	30	1,30105	43	1,45573
5	1,04572	18	1,17243	31	1,31261	44	1,46807
6	1,05513	19	1,18265	32	1,32417	45	1,48041
7	1,06454	20	1,19286	33	1,23573	46	1,49314
8	1,07396	21	1,20344	34	1,34729	47	1,50588
9	1,08337	22	1,21402	35	1,35885	48	1,51861
10	1,09278	23	1,22459	36	1,37082	49	1,53135
11	1,10258	24	1,23517	37	1,38279	50	1,54408
12	1,11238	25	1,24575	38	1,39476	51	1,55728
13	1,12219	26	1,25681	39	1,40673	52	1,57048

X. Tabelle über den Gehalt von Salpeterlösungen an salpetersaurem Kali nach *Gerlach*.

Prozente.	Spez. Gew.	Prozente.	Spez. Gew.
1	1,00641	12	1,07905
2	1,01283	13	1,08596
3	1,01924	14	1,09286
4	1,02566	15	1,09977
5	1,03207	16	1,10701
6	1,03870	17	1,11426
7	1,04534	18	1,12150
8	1,05197	19	1,12875
9	1,05861	20	1,13599
10	1,06524	21	1,14361
11	1,07215		

XI. Tabelle über den Gehalt der Natronlauge an Natron bei 15⁰.

Spez. Gew.	Prozente.	Spez. Gew.	Prozente.	Spez. Gew.	Prozente.
1,4285	30,220	1,3586	25,385	1,3053	21,154
1,4193	29,616	1,3505	24,780	1,2982	20,550
1,4101	29,011	1,3426	24,176	1,2912	19,945
1,4011	28,407	1,3349	23,572	1,2843	19,341
1,3923	27,802	1,3273	22,967	1,2775	18,730
1,3836	27,200	1,3198	22,363	1,2708	17,132
1,3751	26,594	1,3143	21,884	1,2642	17,528
1,3668	25,989	1,3125	21,894	1,2578	16,923

Spez. Gew.	Prozente.	Spez. Gew.	Prozente.	Spez. Gew.	Prozente.
1,2515	16,319	1,1528	10,275	1,0587	4,231
1,2453	15,814	1,1428	9,670	1,0500	3,626
1,2392	15,110	1,1330	9,066	1,0414	3,022
1,2280	14,506	1,1233	8,462	1,0330	2,418
1,2178	13,901	1,1137	7,857	1,0246	1,813
1,2058	13,297	1,1042	7,253	1,0163	1,209
1,1948	12,692	1,0948	6,648	1,0081	0,604
1,1841	12,088	1,0855	6,944	1,0040	0,302
1,1734	11,484	1,0464	5,540		
1,1630	10,879	1,0675	4,835		

XII. Tabelle über den Gehalt der Lösungen von kohlensaurem Natron an krystallisirtem (10fach gewässertem) und an wasserfreiem Salz nach *H. Schiff.*

Spez. Gewicht.	Prozente an krystallisirtem Salz.	Prozente an wasserfreiem Salz.	Spez. Gewicht.	Prozente an krystallisirtem Salz.	Prozente an wasserfreiem Salz.
1,0038	1	0,370	1,1035	26	9,635
1,0076	2	0,741	1,1076	27	10,005
1,0114	3	1,112	1,1117	28	10,376
1,0153	4	1,482	1,1158	29	10,746
1,0192	5	1,853	1,1200	30	11,118
1,0231	6	2,223	1,1242	31	11,488
1,0270	7	2,594	1,1284	32	11,859
1,0309	8	2,965	1,1326	33	12,230
1,0348	9	3,335	1,1368	34	12,600
1,0388	10	3,706	1,1410	35	12,971
1,0428	11	4,076	1,1452	36	13,341
1,0468	12	4,447	1,1494	37	13,712
1,0508	13	4,817	1,1536	38	14,082
1,0548	14	5,188	1,1578	39	14,453
1,0588	15	5,558	1,1620	40	14,824
1,0628	16	5,929	1,1662	41	15,195
1,0668	17	6,299	1,1704	42	15,566
1,0708	18	6,670	1,1746	43	15,936
1,0748	19	7,041	1,1788	44	16,307
1,0789	20	7,412	1,1830	45	16,677
1,0830	21	7,782	1,1873	46	17,048
1,0871	22	8,153	1,1916	47	17,418
1,0912	23	8,523	1,1959	48	17,789
1,0953	24	8,894	1,2002	49	18,159
1,0994	25	9,264	1,2045	50	18,530

XIII. Tabelle über den Kochsalzgehalt in Lösungen von verschiedenen Temperaturen nach *Gerlach*.

Temperaturgrade.	0 Prozent.	1 Prozent.	2 Prozent.	3 Prozent.	4 Prozent.
bei 0° Cels.	**1,00070**	1,0083	1,0159	1,0235	1,0312
1 ,,	1,0007	1,0083	1,0159	1,0235	1,0311
2 ,,	1,0008	1,0084	1,0159	1,0234	1,0310
3 ,,	1,0009	1,0084	1,0159	1,0234	1,0309
4 ,,	**1,00092**	1,0084	1,0159	1,0233	1,0308
5 ,,	1,0009	1,0083	1,0158	1,0232	1,0307
6 ,,	1,0008	1,0083	1,0157	1,0231	1,0305
7 ,,	1,0007	1,0082	1,0156	1,0230	1,0304
8 ,,	1,0007	1,0081	1,0155	1,0229	1,0303
9 ,,	1,0006	1,0080	1,0154	1,0228	1,0301
10 ,,	**1,00058**	1,0079	1,0153	1,0226	1,0300
11 ,,	1,0005	1,0078	1,0151	1,0225	1,0298
12 ,,	1,0004	1,0077	1,0150	1,0223	1,0296
13 ,,	1,0002	1,0075	1,0148	1,0221	1,0294
14 ,,	1,0001	1,0074	1,0147	1,0219	1,0292
15 ,,	**1,**	1,0072	1,0145	1,0217	1,0290
16 ,,	0,9999	1,0071	1,0143	1,0215	1,0288
17 ,,	0,9997	1,0069	1,0141	1,0213	1,0285
18 ,,	0,9996	1,0068	1,0139	1,0211	1,0283
19 ,,	0,9995	1,0066	1,0138	1,0209	1,0281
20 ,,	**0,99932**	1,0065	1,0136	1,0207	1,0278
21 ,,	0,9990	1,0062	1,0133	1,0204	1,0275
22 ,,	0,9988	1,0059	1,0130	1,0201	1,0272
23 ,,	0,9985	1,0055	1,0127	1,0198	1,0269
24 ,,	0,9982	1,0053	1,0124	1,0195	1,0266
25 ,,	**0,99795**	1,0050	1,0121	1,0192	1,0263
26 ,,	0,9977	1,0047	1,0118	1,0189	1,0260
27 ,,	0,9974	1,0045	1,0115	1,0186	1,0257
28 ,,	0,9971	1,0042	1,0112	1,0183	1,0253
29 ,,	0,9968	1,0039	1,0109	1,0179	1,0250
30 ,,	**0,99657**	1,0036	1,0106	1,0176	1,0246
35 ,,	0,9950	1,0019	1,0089	1,0158	1,0228
40 ,,	**0,99315**	1,0001	1,0070	1,0140	1,0209
45 ,,	0,9912	0,9981	1,0050	1,0119	1,0188
50 ,,	**0,98913**	0,9960	1,0028	1,0097	1,0166
55 ,,	0,9865	0,9934	1,0003	1,0071	1,0140
60 ,,	**0,98397**	0,9908	0,9977	1,0046	1,0114
65 ,,	0,9811	0,9880	0,9948	1,0016	1,0085
70 ,,	**0,97830**	0,9851	0,9919	0,9987	1,0055
75 ,,	0,9752	0,9821	0,9888	0,9956	1,0025
80 ,,	**0,97212**	0,9789	0,9858	0,9926	0,9995
85 ,,	0,9690	0,9758	0,9826	0,9894	0,9962
90 ,,	**0,96587**	0,9727	0,9795	0,9863	0,9931
95 ,,	0,9627	0,9695	0,9764	0,9832	0,9901
100 ,,	**0,95944**	0,9663	0,9732	0,9801	0,9870

Temperaturgrade.	5 Prozent.	6 Prozent.	7 Prozent.	8 Prozent.	9 Prozent.
bei 0° Cels.	**1,03877**	1,0465	1,0543	1,0621	1,0699
1 ,,	1,0386	1,0464	1,0542	1,0619	1,0696
2 ,,	1,0385	1,0462	1,0540	1,0617	1,0694
3 ,,	1,0384	1,0461	1,0538	1,0615	1,0692
4 ,,	1,0383	1,0459	1,0536	1,0613	1,0689
5 ,,	**1,03815**	1,0458	1,0534	1,0611	1,0687
6 ,,	1,0380	1,0456	1,0532	1,0608	1,0685
7 ,,	1,0378	1,0454	1,0530	1,0606	1,0682
8 ,,	1,0377	1,0453	1,0528	1,0604	1,0680
9 ,,	1,0375	1,0451	1,0526	1,0602	1,0677
10 ,,	**1,03737**	1,0449	1,0524	1,0599	1,0674
11 ,,	1,0371	1,0447	1,0522	1,0596	1,0671
12 ,,	1,0369	1,0444	1,0519	1,0594	1,0668
13 ,,	1,0367	1,0442	1,0516	1,0591	1,0665
14 ,,	1,0365	1,0439	1,0514	1,0588	1,0662
15 ,,	**1,03623**	1,0437	1,0511	1,0585	1,0659
16 ,,	1,0360	1,0434	1,0508	1,0582	1,0656
17 ,,	1,0357	1,0431	1,0505	1,0579	1,0653
18 ,,	1,0355	1,0429	1,0502	1,0576	1,0650
19 ,,	1,0352	1,0426	1,0500	1,0573	1,0647
20 ,,	**1,03495**	1,0423	1,0497	1,0570	1,0644
21 ,,	1,0346	1,0420	1,0494	1,0567	1,0641
22 ,,	1,0343	1,0417	1,0490	1,0564	1,0637
23 ,,	1,0340	1,0414	1,0487	1,0561	1,0634
24 ,,	1,0337	1,0411	1,0484	1,0557	1,0631
25 ,,	**1,03340**	1,0407	1,0481	1,0554	1,0627
26 ,,	1,0331	1,0404	1,0477	1,0550	1,0624
27 ,,	1,0327	1,0400	1,0474	1,0547	1,0620
28 ,,	1,0324	1,0397	1,0470	1,0543	1,0616
29 ,,	1,0320	1,0393	1,0467	1,0540	1,0613
30 ,,	**1,03166**	1,0390	1,0463	1,0536	1,0609
35 ,,	1,0298	1,0371	1,0444	1,0516	1,0589
40 ,,	**1,02788**	1,0351	1,0424	1,0496	1,0569
45 ,,	1,0257	1,0329	1,0401	1,0472	1,0544
50 ,,	**1,02342**	1,0306	1,0377	1,0449	1,0521
55 ,,	1,0209	1,0280	1,0351	1,0422	1,0494
60 ,,	**1,00183**	1,0254	1,0325	1,0396	1,0466
65 ,,	1,0153	1,0224	1,0295	1,0366	1,0437
70 ,,	**1,12350**	1,0195	1,0265	1,0336	1,0407
75 ,,	1,0093	1,0164	1,0235	1,0306	1,0377
80 ,,	**1,00632**	1,0134	1,0205	1,0276	1,0347
85 ,,	1,0031	1,0102	1,0173	1,0245	1,0316
90 ,,	**0,99997**	1,0071	1,0143	1,0214	1,0286
95 ,,	0,9969	1,0041	1,0112	1,0183	1,0255
100 ,,	**0,99385**	1,0010	1,0081	1,0152	1,0223

10 Prozent.	11 Prozent.	12 Prozent.	13 Prozent.	14 Prozent.	15 Prozent.
1,07764	1,0855	1,0933	1,1011	1,1089	**1,11668**
1,0774	1,0852	1,0930	1,1008	1,1086	1,1164
1,0771	1,0849	1,0927	1,1005	1,1083	1,1161
1,0768	1,0846	1,0924	1,1002	1,1080	1,1157
1,0766	1,0844	1,0921	1,0999	1,1077	1,1154
1,07635	1,0841	1,0919	1,0996	1,1074	**1,11512**
1,0761	1,0838	1,0916	1,0993	1,1070	1,1148
1,0758	1,0835	1,0912	1,0990	1,1067	1,1144
1,0755	1,0832	1,0909	1,0986	1,1064	1,1141
1,0752	1,0829	1,0906	1,0983	1,1060	1,1137
1,07496	1,0826	1,0903	1,0980	1,1057	**1,11334**
1,0746	1,0823	1,0899	1,0076	1,1053	1,1130
1,0743	1,0820	1,0896	1,0973	1,1049	1,1126
1,0740	1,0816	1,0893	1,0969	1,1046	1,1122
1,0737	1,0813	1,0889	1,0966	1,1042	1,1118
1,07335	1,0810	1,0886	1,0962	1,1038	**1,1114**
1,0730	1,0806	1,0883	1,0959	1,1035	1,1111
1,0727	1,0803	1,0879	1,0955	1,1031	1,1107
1,0724	1,0800	1,0875	1,0951	1,1027	1,1103
1,0721	1,0796	1,0872	1,0948	1,1023	1,1099
1,07175	1,0793	1,0868	1,0944	1,1019	**1,10947**
1,0714	1,0789	1,0865	1,0940	1,1015	1,1091
1,0711	1,0786	1,0861	1,0936	1,1012	1,1087
1,0707	1,0782	1,0858	1,0933	1,1008	1,1083
1,0704	1,0779	1,0854	1,0929	1,1004	1,1079
1,07005	1,0775	1,0850	1,0925	1,1000	**1,10749**
1,0697	1,0772	1,0846	1,0921	1,0996	1,1071
1,0693	1,0769	1,0843	1,0917	1,0992	1,1066
1,0690	1,0764	1,0839	1,0913	1,0987	1,1062
1,0686	1,0760	1,0835	1,0909	1,0983	1,1057
1,06824	1,0757	1,0831	1,0905	1,0979	**1,10530**
1,0662	1,0735	1,0808	1,0882	1,0955	1,1028
1,06407	1,0713	1,0786	1,0859	1,0931	**1,10039**
1,0617	1,0689	1,0761	1,0833	1,0906	1,0978
1,05921	1,0664	1,0736	1,0808	1,0880	**1,09521**
1,0565	1,0637	1,0708	1,0780	1,0852	1,0924
1,05373	1,0609	1,0681	1,0752	1,0824	**1,08955**
1,0508	1,0579	1,0651	1,0723	1,0795	1,0866
1,04779	1,0550	1,0622	1,0694	1,0765	**1,08373**
1,0448	1,0520	1,0592	1,0664	1,0736	1,0808
1,04181	1,0490	1,0562	1,0635	1,0707	**1,07787**
1,0388	1,0460	1 0532	1,0604	1,0677	1,0749
1,03569	1,0429	1,0502	1,0574	1,0646	**1,07187**
1,0326	1,0398	1,0471	1,0544	1,0617	1,0689
1,02947	1,0368	1,0441	1,0514	1,0587	**1,06594**

Temperaturgrade.	16 Prozent.	17 Prozent.	18 Prozent.	19 Prozent.	20 Prozent.
bei 0° Cels.	1,1248	1,1329	1,1410	1,1491	**1,15717**
1 „	1,1245	1,1325	1,1406	1,1487	1,1568
2 „	1,1241	1,1322	1,1403	1,1483	1,1564
3 „	1,1238	1,1319	1,1399	1,1479	1,1560
4 „	1,1235	1,1315	1,1395	1,1476	1,1556
5 „	1,1231	1,1312	1,1392	1,1472	**1,15521**
6 „	1,1228	1,1308	1,1388	1,1468	1,1548
7 „	1,1224	1,1304	1,1384	1,1464	1,1544
8 „	1,1221	1,1301	1,1380	1,1460	1,1540
9 „	1,1217	1,1297	1,1377	1,1457	1,1537
10 „	1,1213	1,1293	1,1373	1,1453	**1,15326**
11 „	1,1209	1,1289	1,1369	1,1448	1,1528
12 „	1,1206	1,1285	1,1365	1,1444	1,1524
13 „	1,1202	1,1281	1,1361	1,1440	1,1519
14 „	1,1198	1,1277	1,1356	1,1436	1,1515
15 „	1,1194	1,1273	1,1352	1,1431	**1,15107**
16 „	1,1190	1,1269	1,1348	1,1427	1,1506
17 „	1,1186	1,1265	1,1344	1,1423	1,1502
18 „	1,1182	1,1260	1,1399	1,1418	1,1497
19 „	1,1177	1,1256	1,1335	1,1414	1,1492
20 „	1,1173	1,1252	1,1331	1,1409	**1,14879**
21 „	1,1169	1,1248	1,1326	1,1405	1,1483
22 „	1,1165	1,1244	1,1322	1,1400	1,1478
23 „	1,1161	1,1239	1,1317	1,1395	1,1474
24 „	1,1157	1,1235	1,1313	1,1391	1,1469
25 „	1,1153	1,1231	1,1308	1,1386	**1,14640**
26 „	1,1148	1,1226	1,1304	1,1381	1,1459
27 „	1,1144	1,1221	1,1299	1,1376	1,1454
28 „	1,1139	1,1217	1,1294	1,1372	1,1449
29 „	1,1135	1,1212	1,1289	1,1367	1,1444
30 „	1,1130	1,1208	1,1285	1,1362	**1,14390**
35 „	1,1105	1,1182	1,1259	1,1336	1,1413
40 „	1,1080	1,1157	1,1233	1,1310	**1,13861**
45 „	1,1055	1,1131	1,1208	1,1284	1,1361
50 „	1,1029	1,1105	1,1182	1,1259	**1,13352**
55 „	1,1000	1,1076	1,1153	1,1229	1,1305
60 „	1,0971	1,1047	1,1123	1,1208	**1,12752**
65 „	1,0942	1,1018	1,1094	1,1170	1,1246
70 „	1,0913	1,0989	1,1065	1,1140	**1,12162**
75 „	1,0884	1,0960	1,1035	1,1111	1,1187
80 „	1,0855	1,0930	1,1006	1,1082	**1.15178**
85 „	1,0825	1,0901	1,0977	1,1053	1,1129
90 „	1,0795	1,0871	1,0948	1,1024	**1,10999**
95 „	1,0765	1,0842	1,0918	1,0994	1,1070
100 „	1,0736	1,0812	1,0888	1,0964	**1,10406**

21 Prozent.	22 Prozent.	23 Prozent.	24 Prozent.	25 Prozent.	26 Prozent.
1,1655	1,1739	1,1822	1,1906	**1,19897**	1,2073
1,1651	1,1735	1,1818	1,1902	1,1985	1,2069
1,1647	1,1731	1,1814	1,1898	1,1981	1,2064
1,1643	1,1727	1,1810	1,1893	1,1977	1,2060
1,1639	1,1722	1,1806	1,1889	1,1973	1,2056
1,1635	1,1718	1,1802	1,1885	**1,19681**	1,2051
1,1631	1,1714	1,1797	1,1880	1,1964	1,2047
1,1627	1,1710	1,1793	1,1876	1,1959	1,2042
1,1623	1,1706	1,1789	1,1872	1,1954	1,2037
1,1619	1,1702	1,1784	1,1867	1,1950	1,2033
1,1615	1,1698	1,1780	1,1863	**1,19454**	1,2028
1,1611	1,1693	1,1776	1,1858	1,1941	1,2023
1,1606	1,1689	1,1771	1,1854	1,1936	1,2019
1,1602	1,1684	1,1767	1,1849	1,1932	1,2014
1,1597	1,1680	1,1762	1,1845	1,1927	1,2010
1,1593	1,1675	1,1758	1,1840	**1,19228**	1,2005
1,1588	1,1671	1,1753	1,1835	1,1917	1,2000
1,1584	1,1666	1,1748	1,1830	1,1912	1,1994
1,1579	1,1661	1,1743	1,1825	1,1906	1,1988
1,1574	1,1656	1,1738	1,1819	1,1901	1,1983
1,1569	1,1651	1,1733	1,1814	**1,18956**	1,1977
1,1565	1,1646	1,1728	1,1809	1,1891	1,1972
1,1560	1,1641	1,1723	1,1804	1,1886	1,1967
1,1555	1,1636	1,1718	1,1799	1,1881	1,1962
1,1550	1,1632	1,1713	1,1794	1,1877	1,1957
1,1545	1,1627	1,1708	1,1789	**1,18709**	1,1952
1,1540	1,1621	1,1703	1,1784	1,1865	1,1947
1,1535	1,1616	1,1698	1,1779	1,1860	1,1941
1,1530	1,1611	1,1692	1,1774	1,1855	1,1936
1,1525	1,1606	1,1687	1,1768	1,1849	1,1930
1,1520	1,1601	1,1682	1,1763	**1,18439**	1,1925
1,1493	1,1574	1,1655	1,1736	1,1817	1,1897
1,1467	1,1547	1,1628	1,1709	**1,17892**	1,1870
1,1441	1,1521	1,1601	1,1681	1,1761	1,1841
1,1415	1,1494	1,1574	1,1653	**1,17326**	1,1812
1,1385	1,1464	1,1544	1,1623	1,1703	1,1782
1,1355	1,1434	1,1514	1,1594	**1,16732**	1,1753
1,1325	1,1405	1,1484	1,1564	1,1614	1,1723
1,1296	1,1375	1,1455	1,1535	**1,16144**	1,1694
1,1266	1,1346	1,1425	1.1505	1,1584	1,1664
1,1237	1,1316	1,1395	1,1475	**1,15540**	1,1633
1,1208	1,1287	1,1366	1,1445	1,1524	1,1603
1,1179	1,1257	1,1336	1,1415	**1,14941**	1,1573
1,1149	1,1228	1,1306	1,1385	1,1464	1,1543
1,1119	1,1198	1,1276	1,1355	**1,14338**	1,1512

XIV. Tabelle über den Gehalt an Ammoniak im Salmiakgeist nach *Davy*.

Spez. Gewicht des Salmiakgeistes.	Ammoniakprozente.	Spez. Gewicht des Salmiakgeistes.	Ammoniakprozente.
0,8750	32,50	0,9435	14,53
0,8875	29,25	0,9476	13,46
0,9000	26,00	0,9513	12,40
0,9054	25,37	0,9545	11,56
0,9166	22,07	0,9573	18,82
0,9254	19,54	0,9597	10,17
0,9326	17,52	0,9619	9,60
0,9385	15,88	0,9692	9,50

XV. Methode von *Pesier* den Natrongehalt einer Potaschenlösung mittelst des spezif. Gewichts zu finden.

Unter sämmtlichen Methoden, den Natrongehalt der Potasche auf kurzem, dem Bedürfniss des Technikers entsprechendem Wege zu bestimmen, hat wohl diejenige von *Pesier* den grössten Anspruch auf Genauigkeit. Es ist ein aräometrisches Verfahren, gegründet auf das Verhalten, dass eine bei einer bestimmten Temperatur gesättigte Lösung von schwefelsaurem Kali ein geringeres spez. Gewicht hat, als eine solche, die durch Uebergiessen eines Gemenges von schwefelsaurem Kali und Natron bei der gleichen Temperatur mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wassers erzeugt wurde. In einer gesättigten Lösung des Kalisalzes löst sich noch schwefelsaures Natron auf, ja es soll sich, nach *Pesier*, die Löslichkeit des Kalisalzes erhöhen durch Gegenwart von schwefelsaurem Natron. *Pesier* hat auf dieses Verhalten ein Aräometer konstruirt, dessen Grade den Prozentgehalt einer gesättigten Lösung beider Salze an Natron (nicht an schwefelsaurem Natron) direkt angeben. Das Aräometer wird auf folgende Weise hergestellt. Der Nullpunkt ist derjenige, bis zu welchem die Spindel des Instrumentes eintaucht in einer (bei der Temperatur x^0) gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali. Man bereitet sich eine grössere Menge einer solchen Lösung und gleichzeitig Gemenge aus ganz trocknem und neutralem schwefelsaurem Kali und trocknem schwefelsaurem Natron in bestimmtem Verhältniss. Diese Gemenge enthalten so viel des letzteren Salzes, dass der Natrongehalt 10, 20, 30, 40 Proz. entspricht.

Die absolute Menge des Salzgemisches, die *Pesier* anwendet, ist 50 Gramm, die mit so viel gesättigter Lösung von schwefelsaurem Kali übergossen wird, dass das Ganze 300 C.C. ausmacht. Es sind also Gemenge herzustellen, die 50 Gramm wiegen, und worin an schwefelsaurem

Natron so viel enthalten ist, dass der Natrongehalt 5 Proz., 10 Proz. u. s. w. ausmacht. Man wägt sich daher die 2,5 Grm., 5 Grm., 10 Grm. u. s. w. Natron äquivalenten Mengen schwefelsauren Natrons ab, das ist ($NaO = 31$, $NaO \, . \, SO_3 = 71$) $= \frac{71 \, . \, 2{,}5 \text{ Grm.}}{31} = 5{,}72$ Grm., $2 \left(\frac{71 \, . \, 2{,}5 \text{ Grm.}}{31}\right) = 2 \, . \, 5{,}72$ Grm. $= 11{,}44$ Grm. u. s. w. und ergänzt diese Mengen mit trocknem schwefelsaurem Kali bis auf 50 Gramme. Durch Uebergiessen jedes einzelnen dieser Gemenge mit der gesättigten Lösung des Kalisalzes, unter Zusatz von etwas überschüssigem schwefelsaurem Kali, Darstellung von Lösungen, die 300 C.C. ausmachen, Einsenken des Aräometers in dieselben und Markiren der Stellen bis zu welchen das Instrument eintaucht, erhält man eine von oben nach unten gehende Skale, die die Zunahme des Natrongehaltes von 10 zu 10 Proz. angiebt, und nach welcher die zwischenliegenden Grade mit dem Zirkel aufgesucht und aufgetragen werden. 80 Prozent Natrongehalt wird von dem Theilstrich angezeigt, bis zu welchem das Instrument einsinkt in der Lösung, die mit der gesättigten Auflösung des Kalisalzes über das Gemenge aus 8 . 5,72 = 45,76 Gramm schwefelsaurem Natron und 4,20 Grm. schwefelsaurem Kali erzeugt wurde; 50 Grm. reines schwefelsaures Natron auf mehrerwähnte Weise in die Lösung gebracht, liefert die Flüssigkeit vom höchsten spez. Gewicht, worin das Instrument also am wenigsten weit einsinkt, und die Stelle, bis wohin diess geschieht, ist der äusserste Punkt der Skale, der mit 43,6 zu bezeichnen ist, weil in 50 Grm. schwefelsaurem Natron 21,8 Grm. oder 43,6 Proz. Natron enthalten sind. *Pesier* nennt ein auf diese Weise eingetheiltes Aräometer Potassimeter. Seine Anwendung bei der Potascheprüfung findet auf folgende Weise statt. 50 Grm. der getrockneten Potasche werden abgewogen, in wenig Wasser gelöst, filtrirt, mit Schwefelsäure versetzt, in eine Porzellanschale gegossen und zur Vertreibung des Chlorwasserstoffs (von Chlorkalium oder Chlornatrium herrührend) zur Trockne abgedampft. Man löst das Salz in weniger als 300 C.C. = 0,3 Liter heissen Wassers, füllt die Lösung in eine Flasche von etwa doppeltem Rauminhalt, sättigt genau mit reinem kohlensaurem Kali, weil sich doppeltschwefelsaures Kali gebildet hatte, und lässt bis zu der Temperatur x^0, welche die Lösungen hatten, durch welche das Aräometer seine Eintheilung erhielt, erkalten, filtrirt in ein graduirtes Zylinderglas und spühlt den Rückstand auf dem Filter mit gesättigter Lösung von schwefelsaurem Kali nach, bis das Filtrat 300 C.C. beträgt. Nachdem man die Flüssigkeit eingerührt hat, senkt man das Potassimeter ein und der Grad, bis zu welchem es einsinkt, giebt den Natrongehalt der fraglichen Potasche in Prozenten an. Wenn der Natrongehalt hoch gefunden wurde, so behandelt man wegen der Möglichkeit, dass etwas schwefelsaures Natron

ungelöst geblieben, den Rückstand auf dem Filter nochmals mit 300 C.C. gesättigter Kalilösung ganz in der nämlichen Weise, taucht auch in diese Lösung das Aräometer und addirt den etwa gefundenen Natrongehalt zu dem vorigen.

Das Potassimeter von *Pesier* hat die weitere Einrichtung, dass es für Flüssigkeiten von verschiedenen Temperaturen tauglich, also nicht zuerst eine solche herzustellen ist, die die Normaltemperatur hat, bei der die Skale entworfen wurde. Zu technischen Bestimmungen darf nach *Pesier's* Meinung die Umwandlung des Chlorkalium in schwefelsaures Salz erspart werden, da sein Einfluss sehr gering sein soll; man hätte also die 50 Gramm Potasche nur in wenig Wasser zu lösen, mit Schwefelsäure zu sättigen, die Kohlensäure durch Erwärmen auszutreiben, erkalten zu lassen, zu filtriren und das rückständige Salz mit der gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali auszuwaschen bis das Filtrat 300 C.C. beträgt, und dann das Potassimeter einzusenken. Durch das Verfahren wird also nur der Natrongehalt ermittelt, aber unentschieden bleibt die Art der Verbindung, in welcher das Natron darin vorkommt, ob als Chlornatrium, kohlensaures oder schwefelsaures Natron; auf jedes dieser Salze kann der gefundene Natrongehalt leicht mittelst einfacher Proportionen berechnet werden.

XVI. Alkoholometrie.

Man versteht in der Regel unter Alkoholometrie die Lehre, aus dem spezifischen Gewicht eines Weingeists dessen Gehalt an absolutem Alkohol zu finden.

Den bekanntesten Reduktionstabellen, welche die den verschiednen Gewichten entsprechenden Alkoholgehalte angeben, sind einige Bemerkungen vorauszuschicken.

1) Die gebräuchlichsten Reduktionen geben die Volumprozente an Alkohol an, nicht die Gewichtsprozente, welche den spez. Gewichten seiner wässerigen Mischung entsprechen. Diess darum, weil im Handel der Weingeist viel häufiger dem Maass nach, als dem Gewicht nach verkauft wird.

Tabelle *d* giebt das Mittel an die Hand, um vorkommenden Falls die Volumprozente auf die Gewichtsprozente zurückzuführen.

2) Beachtenswerth bei allen Bestimmungen des spezifischen Gewichts ist die Temperatur, bei welcher der Versuch angestellt wird, weil die ausdehnende Wirkung der Wärme natürlich eine Verminderung des spez. Gewichts zur Folge hat. Die Reduktionstabellen beziehen sich daher alle auf eine bestimmte Temperatur, und wird eine Probe nicht genau bei dieser Temperatur angestellt, so bedarf das direkt gefundene Resultat einer Correktur. Tabelle *c* giebt für Temperaturen zwischen

ungefähr 4° und 18° Reaumur, über deren Grenzen hinaus selten Messungen des spez. Gewichts gemacht werden, die Mittel zur Correktur an die Hand.

Das gewöhnlichste Alkoholometer ist das von *Tralles.* Es ist im deutschen Zollverein das gesetzliche Mittel zur Bestimmung des Alkoholgehaltes. *Tralles* führt seine Bestimmungen auf die Normaltemperatur 14,44° R. = 60° F. zurück. Die Grade des Instruments geben, wenn bei der Normaltemperatur gemessen wurde, die Volumprozente direkt an. Nachfolgende Tabelle *a* zeigt die entsprechenden spez. Gewichte, so dass jedes gute Aräometer zum Ermitteln der Volumprozente dienen kann. In Oestreich ist das Instrument ebenfalls eingeführt, nur mit dem Unterschied, dass die Angaben auf die Normaltemperatur 12° R. zurückgeführt sind. In Frankreich ist es ganz ebenso, das gesetzliche Instrument giebt direkt die Volume an absolutem Alkohol an, wenn bei 12° R. = 15° Cels. gemessen wird. Man nennt es daselbst Centesimal-Alkoholometer oder Alkoholometer von *Gay-Lussac.* Seine Angaben weichen, wie Tabelle *b* ausweist, von jenen der Tabelle *a* sehr wenig ab.

a) Tabelle zur Zurückführung der spez. Gewichte des Weingeists auf die Volumprozente an Alkohol nach *Tralles.*

Alkoholgehalt Volumsproz.	Weingeist spez. Gew. bei 60° F. (12,44°R. 15,55°C.)	Unterschiede.	Alkoholgehalt Volumsproz.	Weingeist spez. Gew. bei 60 F.	Unterschiede.	Alkoholgehalt Volumsproz.	Weingeist spez. Gew. bei 60° F.	Unterschiede.
0	9991		15	9802	11	30	9646	12
1	9976	15	16	9791	10	31	9634	12
2	9961	14	17	9781	10	32	9622	13
3	9947	14	18	9771	10	33	9609	13
4	9933	14	19	9761	10	34	9596	13
5	9919	13	20	9751	10	35	9583	13
6	9906	13	21	9741	10	36	9570	13
7	9893	12	22	9731	11	37	9556	14
8	9881	12	23	9720	10	38	9541	15
9	9869	12	24	9710	10	39	9526	15
10	9857	12	25	9700	11	40	9510	16
11	9845	11	26	9689	10	41	9494	16
12	9834	11	27	9679	11	42	9478	16
13	9823	11	28	9668	11	43	9461	17
14	9812	10	29	9657	11	44	9444	17

*) Die Colonne der Differenzen hat folgenden Sinn: es sei z. B. das spez. Gewicht zu 0,9757 gefunden, das liegt zwischen 0,9751 und 0,9761 des entsprechenden Volums Alkohol, also zwischen 19 und 20 %. Die Differenz der beiden nächsten spezifischen Gewichte beträgt 10. Die Zahl 0,9757 ist $^6/_{10}$ grösser als die nächste kleinere in der Tabelle, darum ist der entsprechende Alkoholgehalt in Volumprozenten = 19,6.

Alkoholgehalt Volumsproz.	Weingeist spez. Gew. bei 60° F. (12,44° R. / 15,55° C.)	Unterschiede.	Alkoholgehalt Volumsproz.	Weingeist spez. Gew. bei 60° F.	Unterschiede.	Alkoholgehalt Volumsproz.	Weingeist spez. Gew. bei 60° F.	Unterschiede.
45	9427	17	64	9036	23	83	8547	28
46	9409	18	65	9013	23	84	8518	29
47	9391	18	66	8989	24	85	8488	30
48	9373	18	67	8965	24	86	8458	30
49	9354	19	68	8941	24	87	8428	30
50	9335	19	69	8917	24	88	8397	31
51	9315	20	70	8892	25	89	8365	32
52	9295	20	71	8867	25	90	8332	33
53	9275	20	72	8842	25	91	8299	33
54	9254	21	73	8817	25	92	8265	34
55	9234	20	74	8791	26	93	8230	35
56	9213	21	75	8765	26	94	8194	36
57	9192	22	76	8739	26	95	8157	37
58	9170	22	77	8712	27	96	8118	39
59	9148	22	78	8685	27	97	8077	41
60	9126	22	79	8658	27	98	8034	43
61	9104	22	80	8631	27	99	7988	46
62	9082	22	81	8603	28	100	7939	49
63	9059	23	82	8575	28			

b. Tabelle zur Zurückführung des spezifischen Gewichts des Weingeists auf Volumprozente an Alkohol nach *Gay-Lussac*.

Alkoholgehalt nach *Gay-Lussac*'s Alkoholometer. Volumsprozente.	Spez. Gewicht des Weingeists bei 15° Cels.	Alkoholgehalt nach *Gay-Lussac*'s Alkoholometer. Volumsprozente.	Spez. Gewicht des Weingeists bei 15° Cels.
100	0,7947	60	0,9141
95	0,8168	55	0,9248
90	0,8346	50	0,9348
85	0,8502	45	0,9440
80	0,8645	40	0,9523
75	0,8799	35	0,9595
70	0,8907	10	0,9656
65	0,9027	0	1,0000

c) Tabelle zur Zurückführung der Grade des *Tralles*'schen Prozentaräometers auf die verschiedenen Temperaturen, bei welchen der Versuch ausgeführt worden.

Wahrer Alkoholgehalt in Volumproz. bei 60° F. 15,55° C. 12,44° R.	Angabe des gläsernen Alkoholometers nach *Tralles*.					
	40° F. 4,44° C. 3,56° R.	45° F. 7,22° C. 5,78° R.	50° F. 10° C. 8° R.	55° F. 12,78° C. 10,22° R.	65° F. 18,33° C. 14,67° R.	70° F. 21,11° C. 16,89° R.
5	4,5	4,5	4,6	4,8	5,3	5,8
10	9,1	9,2	9,3	9,7	10,4	11,0
15	13,3	13,6	14,1	14,5	15,6	16,3
16	14,1	14,4	15,0	15,4	16,6	17,4
17	14,9	15,3	15,9	16,3	17,6	18,5
18	15,7	16,2	16,8	17,2	18,7	19,6
19	16,5	17,0	17,6	18,2	19,7	20,7
20	17,4	17,9	18,5	19,2	20,8	21,8
21	18,2	18,8	19,4	20,0	21,8	22,8
22	19,0	19,6	20,3	20,8	22,8	23,9
23	19,8	20,5	21,2	21,6	23,8	24,9
24	20,6	21,3	22,1	22,4	24,8	25,0
25	21,3	22,2	23,0	24,1	25,9	27,1
26	22,1	23,1	23,9	25,0	26,9	28,1
27	23,0	23,9	24,8	25,9	28,0	29,2
28	23,8	24,8	25,7	26,8	29,0	30,2
29	24,7	25,6	26,6	27,9	30,1	31,2
30	25,5	26,5	27,6	28,8	31,2	32,2
31	26,2	27,5	28,6	29,8	32,2	33,3
32	26,9	28,5	29,6	30,8	33,2	34,3
33	27,6	29,5	30,6	31,8	34,2	35,4
34	28,4	30,5	31,6	32,8	35,2	36,4
35	30,2	31,4	32,6	33,8	36,3	37,5
36	31,2	32,4	33,6	34,8	37,3	38,5
37	32,2	33,4	34,6	35,8	38,3	39,5
38	33,2	34,5	35,7	36,9	39,3	40,4
39	34,2	35,5	36,7	37,9	40,2	41,4
40	35,1	36,5	37,7	38,9	41,2	42,4
41	36,1	37,5	38,7	39,9	42,2	43,4
42	37,1	38,5	39,7	40,9	43,2	44,4
43	38,2	39,5	40,7	41,9	44,2	45,3
44	39,2	40,5	41,7	42,9	45,2	46,3
45	40,3	41,5	42,7	43,8	46,2	47,3
46	41,3	42,5	43,7	44,8	47,2	48,3
47	42,3	43,5	44,7	45,7	48,2	49,3
48	43,3	44,6	45,7	46,9	49,1	50,2

*) Ein Beispiel über den Gebrauch der Tabelle zur Erläuterung: Die Temperatur des Weingeists zur Zeit des Versuchs sei 10° Cels., das Alkoholometer zeige 41°, diess liegt zwischen den Zahlen 40,7 und 41,7 (in der Colonne 50° Fahr. 10° Cels.); in der Colonne der Normaltemperatur entsprechen diese Zahlen den Zahlen 43 und 44. Der Unterschied zwischen 40,7 und 41,7 = 1 in 10 Theile getheilt und 3 derselben der kleinern zugelegt, giebt 41°, also entspricht diese dem Prozentgehalt 43,3 bei der Normaltemperatur.

Wahrer Alkoholgehalt in Volumproz. bei 50° F. 15,55° C. 12,44° R.	Angabe des gläsernen Alkoholometers von *Tralles*.					
	40° F. 4,44° C. 3,56° R.	45° F. 7,22° C. 5,78° R.	50° F. 10° C. 8° R.	55° F. 12,78° C. 10,22° R.	65° F 18,33° C. 14,67° R.	70° F. 21,11° C. 16,89° R.
49	44,4	45,6	46,7	47,9	50,1	51,2
50	45,4	44,6	47,7	48,9	51,1	52,2
51	46,4	47,6	48,7	49,9	52,1	53,2
52	47,5	48,6	49,7	50,9	53,1	54,2
53	48,5	49,6	50,7	51,9	54,1	55,2
54	49,5	50,6	51,8	52,9	55,1	56,2
55	50,5	51,6	52,8	53,9	56,1	57,2
56	51,5	52,6	53,8	54,9	57,1	58,2
57	52,5	53,6	54,8	55,9	58,1	59,2
58	53,5	54,6	55,8	56,9	59,1	60,0
59	54,5	55,6	56,8	57,9	60,1	61,2
60	55,6	56,7	57,8	58,9	61,1	62,2
61	56,6	57,7	58,8	59,9	62,1	63,2
62	57,6	58,7	59,9	60,9	63,1	64,2
63	58,6	59,7	60,8	61,9	64,0	65,1
64	59,6	60,7	61,8	62,9	65,0	66,1
65	60,6	61,7	62,8	63,9	66,0	67,1
66	61,6	62,7	63,8	64,9	67,0	68,1
67	62,6	63,7	64,8	65,9	68,0	69,1
68	63,6	64,7	65,8	66,9	69,0	70,1
69	64,6	65,7	66,8	67,9	70,0	71,1
70	65,7	66,8	67,9	69,0	71,0	72,1
71	66,7	67,8	68,9	70,0	72,0	73,1
72	67,7	68,8	69,9	71,0	73,0	74,1
73	68,7	69,8	70,9	72,0	74,0	75,1
74	69,7	70,8	71,9	73,0	75,0	76,1
75	70,7	71,8	72,9	74,0	76,0	77,1
76	71,7	72,8	73,9	75,0	77,0	78,1
77	72,7	73,8	74,9	76,0	78,0	79,1
78	73,7	74,8	75,9	77,0	79,0	80,1
79	74,7	75,8	76,9	78,0	80,0	81,1
80	75,8	76,9	78,0	79,0	81,0	82,1
81	76,8	77,0	79,0	80,0	82,0	83,1
82	77,8	78,9	80,0	81,8	83,0	84,1
83	78,8	79,9	81,0	82,0	84,0	85,0
84	79,8	80,0	82,0	83,0	85,0	86,0
85	80,9	81,9	83,0	84,0	86,0	87,0
86	81,9	82,9	84,0	85,0	87,0	88,0
87	82,9	83,9	85,0	86,0	88,0	89,9
88	84,0	85,0	86,0	87,0	89,0	90,0
89	85,0	86,0	87,0	88,0	90,0	91,0
90	86,1	87,1	88,1	89,1	91,0	91,0

Es sind noch einige Verhältnisse von praktischem Interesse bei alkoholometrischen Bestimmungen.

1) kann es erwünscht sein, die gefundnen Volumprozente in Gewichtsprozente umzuwandeln. Die nachfolgende Tabelle *d* giebt hierzu Anleitung.

2) ist leider noch zuweilen ein sogenanntes Gewichtsalkoholometer von *Richter* (auch *Stoppani*'sches genannt) im Gebrauch, welches aber ganz falsche Angaben macht; man vergleiche Tabelle *d*.

3) hat man sich zuweilen mit einem gewöhnlichen Aräometer von *Beaumè*, *Beck* etc. zu behelfen, um aus seinen Angaben die Alkoholprozente von weingeistigen Flüssigkeiten zu erkennen. Um das Nachschlagen in zwei Tabellen zu ersparen, finden sich sowohl die spezifischen Gewichte, als die Grade der genannten empirischen Aräometer neben die entsprechenden Volums- und Gewichtsprozente zusammengestellt.

d) Tabelle, welche spezifisches Gewicht, Volumprozente, Gewichtsprozente und die Angaben verschiedener Aräometer vergleicht.

Volumprozente nach *Tralles*.	Gewichtsprozente.	Sogen. Gewichtsprozente nach *Richter*.	Aräometer von			Spezifisches Gewicht nach	
			Beck. Grade.	*Beaumè*. Grade.	*Cartier*. Grade.	*Brix*.	*Gay-Lussac*.
0	0	0	0,0	10	11	1,0000	1,0000
1	0,80	—	—	—	—	0,9985	—
2	1,60	—	—	—	—	9970	—
3	2,40	—	—	—	—	9956	—
4	3,20	—	1,0	—	—	9942	—
5	4,04	4,00	1,2	11	12	9228	—
6	4,81	—	1,4	—	—	9915	—
7	5,62	—	1,6	—	—	9902	—
8	6,43	—	1,9	—	—	9890	—
9	7,24	—	2,1	—	—	9878	—
10	8,05	7,50	2,3	12	—	9866	—
11	8,87	—	2,5	—	—	9854	—
12	9,69	—	2,7	—	13	9844	—
13	10,51	—	2,9	—	—	9832	—
14	11,33	—	3,1	—	—	9821	—
15	12,15	10,58	3,3	—	—	9811	—
16	12,98	—	3,5	13	—	9800	—
17	13,80	—	3,6	—	—	9790	—
18	14,63	—	3,8	—	—	9780	—
19	15,46	—	4,0	—	14	9770	—
20	16,28	13,55	4,2	—	—	9760	—
21	17,11	—	4,4	—	—	9750	—
22	17,95	—	4,6	—	—	9740	—
23	18,78	—	4,8	14	—	9729	—
24	19,62	—	4,9	—	—	9719	—
25	20,46	16,60	5,1	—	—	9709	—
26	21,30	—	5,3	—	15	9698	—

Volum-prozente nach *Tralles.*	Gewichts-prozente.	Sogen. Gewichts-prozente nach *Richter.*	Aräometer von			Spezifisches Gewicht nach	
			Beck. Grade.	*Beaumè.* Grade.	*Cartier.* Grade.	*Brix.*	*Gay-Lussac.*
27	22,14	16,60	5,5	14	15	0,9688	—
28	22,99	—	5,7	—	—	9677	—
29	23,84	—	5,9	15	—	9666	—
30	24,69	19,78	6,1	—	—	9655	0,9656
31	25,55	—	6,4	—	—	9643	—
32	26,41	—	6,6	—	—	9631	—
33	27,27	—	6,8	—	16	9618	—
34	28,13	—	7,0	16	—	9605	—
35	28,99	23,50	7,2	—	—	9592	0,9595
36	29,86	—	7,5	—	—	9579	—
37	30,74	—	7,7	—	—	9565	—
38	31,62	—	8,0	—	17	9550	—
39	32,50	—	8,3	17	—	9535	—
40	33,39	27,95	8,6	—	—	9519	0,9523
41	34,28	—	8,0	—	—	9503	—
42	35,18	—	9,2	—	18	9487	—
43	36,08	—	8,5	18	—	9470	—
44	36,99	—	9,8	—	—	9452	—
45	37,90	28,20	10,2	—	—	9435	0,9440
46	38,82	—	10,5	19	19	9417	—
47	39,74	—	10,9	—	—	9399	—
48	40,66	—	11,2	—	—	9381	—
49	41,59	—	11,6	—	—	9362	—
50	42,52	36,46	11,9	20	20	9343	0,9348
51	43,47	—	12,3	—	—	9323	—
52	44,42	—	12,7	—	—	9303	—
53	45,36	—	13,1	21	—	9283	—
54	46,32	—	13,5	—	21	9262	—
55	47,29	41,00	13,9	—	—	9242	0,9248
56	48,26	—	14,3	22	—	9221	—
57	49,23	—	14,8	—	22	9200	—
58	50,21	—	15,2	23	—	9178	—
59	51,20	—	15,6	—	—	9156	—
60	52,20	45,95	16,1	—	23	9134	0,9141
61	53,20	—	16,5	24	—	9112	—
62	54,21	—	17,0	—	—	9090	—
63	55,21	—	17,5	25	24	9067	—
64	56,22	—	18,0	—	—	9044	—
65	57,24	51,40	18,4	—	25	9021	0,9027
66	59,27	—	18,9	26	—	8997	—
67	59,32	—	19,4	—	—	8973	—
68	60,38	—	20,0	27	26	8949	—
69	61,42	—	20,5	—	—	8925	—

Volumprozente nach *Tralles*.	Gewichtsprozente.	Sogen. Gewichtsprozente nach *Richter*.	Aräometer von			Spezifisches Gewicht nach	
			Beck. Grade.	*Beaumè*. Grade.	*Cartier*. Grade.	*Brix*.	*Gay-Lussac*.
70	62,50	57,12	21,0	28	27	0,8900	0,8907
71	63,58	—	21,5	—	—	8875	—
72	64,66	—	22,1	—	—	8850	—
73	65,74	—	22,6	29	28	8824	—
74	66,83	—	23,2	—	—	8799	—
75	67,93	62,97	23,8	30	29	8773	0,8799
76	69,05	—	24,4	—	—	8747	—
77	70,18	—	25,0	31	30	8720	—
78	71,31	—	25,6	—	—	8693	—
79	72,45	—	26,2	32	—	8664	—
80	73,59	69,20	26,8	32	31	8639	0,8645
81	74,74	—	27,4	33	—	8611	—
82	75,91	—	28,0	34	32	8583	—
83	77,09	—	28,7	—	—	8555	—
84	78,29	—	29,4	35	33	8526	—
85	79,50	75,35	30,1	—	—	8496	0,8502
86	80,71	—	30,8	36	34	8466	—
87	81,94	—	31,5	37	35	8436	—
88	83,19	—	32,2	—	—	8405	—
89	84,46	—	33,0	38	36	8373	—
90	85,75	81,86	33,8	—	—	8340	0,8346
91	87,09	—	34,7	39	37	8306	—
92	88,37	—	35,5	40	38	8272	—
93	89,71	—	36,4	41	—	8237	—
94	91,07	—	37,3	—	39	8201	—
95	92,46	89,34	38,2	42	40	8164	0,8168
96	93,89	—	39,2	43	—	8125	—
97	95,34	—	40,3	44	41	8084	—
97	96,84	—	41,5	45	42	8041	—
99	98,39	—	42,7	46	43	7995	—
100	100,00	100,00	43,9	47	—	7946	0,7949

XVII. Die Milchwage von *Dörffel*.

Es entspricht an diesem Instrument	den	Saccharometergraden	oder	spez. Gewicht
11°	,,	5,0°	,,	0,0204
12	,,	5,6	,,	1,0224
13	,,	6,1	,,	1,0244
14	,,	6,6	,,	1,0264
15	,,	7,1	,,	1,0285
16	,,	7,6	,,	1,0306
17	,,	8,1	,,	1,0326
18	,,	8,6	,,	1,0347

Zweiter Anhang.

Uebersichtstafeln über Vergleichungen von Gewichten und die im Buch vorkommenden Mischungsgewichte.

I. Vergleichung von Gewichten verschiedner Länder.

Preussen Pfund	Sachsen Pfund	Oesterreich und Bayern Pfund.	Braunschweig u. Württemberg Pfund.	Hannover Pfund.	Deutsch. Zollpfd. Schweiz Baden u. Hessen-Darmst.	Kurhessen Pfund.	Altenburg Pfund.	Frankreich Kilogr.	England Pfund. av. d. p.
1	1,0002	0,8352	1,0007	0,9553	0,9582	0,9661	1,0050	0,4677	1,031
0,9998	1	0,8350	1,0005	0,9551	0,9350	0,9659	1,0024	0,4674	1,0307
1,1974	1,1976	1	1,1198	1,1440	1,0170	1,1570	1,2003	0,5600	1,234
0,9993	0,9996	0,8346	1	0,9547	0,9346	0,9654	1,0023	0,4673	1,0301
1,0567	1,0470	0,8742	1,0475	1	1,9790	1,0112	1,0495	0,4896	1,0786
1,0692	1,0695	0,8930	1,0700	1,0125	1	1,0330	1,0720	0,5000	1,0378
1,0350	1,0354	0,8663	1,0355	0,9686	0,9681	1	1,0735	0,4841	1,0668
0,9974	0,9977	0,8330	0,9981	0,9529	0,9328	0,9636	1	0,4665	1,0258
2,1380	2,1390	0,7860	2,1400	2,0430	2,000	2,0660	2,1440	1	2,205
0,970	0,970	0,810	0,971	0,926	0,907	0,936	0,972	0,454	1

II. Vergleichung des Medizinalgewichts verschiedner Länder mit dem französischen Gewicht.

Man hat in einigen deutschen Staaten das preussische Medizinalgewicht angenommen. Einige andere, z. B. Bayern, hat sein eigenes Medizinalgewicht, andere Länder haben gewöhnlich das sogenante Nürnberger Medizinalgewicht. Es hat überall die gleiche Eintheilung, nämlich

Pfund.	Unze.	Drachme.	Skrupel.	Gran.
1	12	96	288	5760
	1	8	24	490
		1	3	60
			1	20

und stammt zwar ursprünglich von den Römern her, wird aber in den neuesten Zeiten meistens das Nürnberger Silbergewicht genannt, indem es von Nürnberg aus am meisten verbreitet wurde, und sich erweislich daselbst seit drei Jahrhunderten unveränderlich erhalten hat. Wie schwer das eigentliche Nürnberger Medizinalgewicht sei, ist

vielfach untersucht worden. Hier folgend ist von den hauptsächlichsten Staaten der Werth des Pfundes in Gramme angegeben, und die Abweichung derselben von dem ächten Nürnberger oder dem eigentlichen Medizinalgewichte hinzugefügt.

	Gramme		Untersch.
Eigentl. Medizinalgewicht nach *Hauschild* .	337,85400	+	0,00000
Dasselbe nach *Eytelwein*	357,56686	—	0,28714
Englisches Troygewicht	373,23400	+	15,38000
Französisches von 12 Unzen	375,00000	+	17,14600
Wiener	420,00890	+	62,15490
Preussisches	350,78360	—	7,07040
Schwedisches	425,01040	+	67,15646
Dänisches und Norwegisches	357,66878	—	0,18522
Russisches	357,84300	—	0,01100
Niederländisches	375,00000	+	17,14600
Württembergisches	357,64700	+	0,20700
Bayerisches	360,00000	+	2,10640
Grossh. Hessisches	357,85400	+	0,00000

Zur Reduktion der Unze, Drachme etc. in Gramm ist nur die jedesmalige Grammzahl eines Medizinalpfunds mit 12 oder 96 etc. zu dividiren. Z. B. eine bayer. Unze $= \frac{360}{12} = 30$ Gramm.

Umgekehrt, um zu finden, wie viel Gran irgend eines Medizinalpfundes auf 1 Gramm gehen, hat man die Zahl 5760 mit der Grammzahl zu dividiren, z. B. ein Gramm hat wie viel bayer. Gran?

$$= \frac{5760}{360} = 16 \text{ Gran.}$$

Die in dem Buch zu Grunde gelegten Aequivalentgewichte sind folgende:

Aluminium	Al=13,7	Gold	Au=197	Quecksilber	Hg=100
Antimon	Sb=129	Jod	J=127	Sauerstoff	O=8
Arsen	As=75	Kalium	K=39,2	Schwefel	S=16
Baryum	Ba=68,5	Kobalt	Co=29,5	Silber	Ag=108
Blei	Pb=103,7	Kohlenstoff	C=6	Silicium	Si=21
Boron	B=10,9	Kupfer	Cu=31,7	Stickstoff	N=14
Brom	Br=80	Magnesium	Mg=12	Strontium	Sr=43,8
Cadmium	Cd=56	Mangan	Mn=27,6	Uran	U=60
Calcium	Ca=20	Molybdän	Mo=48	Wasserstoff	H=1
Chlor	Cl=35,5	Natrium	Na=23	Wismuth	Bi=208
Chrom	Cr=26,7	Nickel	Ni=29,6	Wolfram	W=92
Eisen	Fe=28	Phosphor	P=31	Zink	Zn=32,6
Fluor	Fl=19	Platin	Pt=98,7	Zinn	Sn=59

Sachregister.

Seite

Acidimetrie 96
Ackererde-Untersuchung 236
Aetherische Oele-Prüfung 319
Aetzammoniak spez. Gewicht 464
Aetzkali-Reagens 26
—— spez. Gew. 456
—— Verunreinigungen 102
Aetzkalk-Prüfung 129
Aetznatronlauge spez. Gewicht 457
Aetznatron-Prüfung 112
—— Reagens 27
Alaunbeitze-Prüfung 144
Alaunerdesalze-Prüfung 143
Alaun-Prüfung 144
Alfenide 225
Alizarine 269
Alkalien. Erkennung und Bestimmung 99. 116
Alkalimetrie 124
Alkalische Erden-Prüfung 127
Alkannaviolet 261
Alkohol-Untersuchung 377
Ammoniak-Prüfung 114
Ammoniak-Nachweisung 54. 116
—— Bestimmung 118. 124
—— Reagens 27
Analyse, qualitative 43
Anilinfarbstoffe 259
Antimonoxyd-Nachweisung 48. 210
—— Bestimmung 219
Antimonsaures Kali-Reagens 29
Antimonverbindungen-Prüfung 209
Aräometrische Untersuchungen 444
Argentan 225
Arsenige Säure-Nachweisung 48. 63.
—— Bestimmung 86. 211
Arsenigsaures Natron, Normallösung 41
Arsensäure-Nachweisg. 48. 62. 84. 211
—— Bestimmung 86. 221
Arsenverbindungen-Prüfung 211
Aschen-Prüfung 100
Baryt-Nachweisung 54. 128
—— Bestimmung 141
Barytverbindungen-Prüfung 127

Seite

Barytwasser-Reagens 28
Baumwolle 227
Beaumé's Aräometer 450—452
Beck's Aräometer 450—452
Beerengelb 257
Beinschwarz 253. 301
Beleuchtungsmittel 325
Bergblau 180. 247
Berlinerblau 246. 256
—— Prüfung 160
Bier-Untersuchung 347
Bittererde-Nachweisung 54. 139
—— Bestimmung 140
Bittererdesalze-Prüfung 139
Bittermandelöl 323
Bittersalz-Reagens 30
Blaue Farben 246
Blauholzblau 247. 256
Blauholzviolet 261
Blattgold 254
Blattsilber 254
Bleichsalze 233
Bleiglätte 183
Blei-Nachweisung 47. 186
—— Bestimmung 201
Bleiverbindungen-Prüfung 182
Bleiweiss 184. 253
Bleizucker und Bleiessig 186
Blutlaugensalz-Prüfung 159
Borax-Prüfung 112
Borax-Reagens 23
Borsäure-Nachweisung 62
Borsaures Kupferoxyd 250
Branntwein-Untersuchung 376
Braune Farben 262
Braunschweiger Grün 249
Braunstein-Prüfung 147
Bremergrün 249
Brennmaterialien - Heitzkraftbestimmung 293
Britanniametall 225
Brod s. Mehl
Brom-Nachweisung 61. 75
—— Untersuchung auf Reinheit, Bestimmung 75

Seite
Bronzen 223. 254
Büretten 17
Butter-Prüfung 303. 315

Cadmiumoxyd-Nachweisung 48. 188
—— Bestimmung 205
Cadmiumverbindungen-Prüfung 188
Cartier's Aräometer 452
Cassiaöl 322
Catechubraun 262
Cichorie 426
Cement-Prüfung 130
Chilisalpeter-Prüfung 113
Chlorammonium-Prüfung 115
Chinesisch Grün 260
Chlorammonium-Reagens 29
Chlorbaryum-Reagens 29
Chlorcalcium-Prüfung 137
—— Reagens 29
Chlorimetrie 233
Chlorkalk-Prüfung 233
—— Reagens 30
Chlor-Nachweisung 61
—— Bestimmung 81
Chlornatrium-Prüfung 114
Chlor-Reagens 31
Chlorsäure-Nachweisung 61
Chlorsaures Kali-Prüfung 103
Chlorwasserstoff-Reagens 24
Chlorwasserstoffsäure-Nachweisung 61. 82
—— Bestimmung und Untersuchung auf Reinheit 81
—— spez. Gew. der verdünnten 454
Chocolade 425
Chromgelb 248. 258
—— Prüfung 166
Chromgrün 260
Chrom-Nachweisung 51. 167
—— Bestimmung 169
Chromroth 251
Chromsäure-Nachweisung 63
Chromsaures Kali-Prüfung 166
—— Kali-Reagens 28
Chromverbindungen-Prüfung 165
Chamäleon-Lösung 40
Citronsäure-Nachweisung 63. 93
—— Prüfung auf Reinheit 43
Cochenilleroth 259. 273
Colorimeter 264
Curcumagelb 258
Curcumapapier 31
Cyankalium-Prüfung 109
Cyanwasserstoff-Nachweisung 62

Destillationsapparate 11
Düngemittel-Untersuchung 440
Düngesubstanzen 440

Seite
Eisen-Nachweisung 51. 163
—— Bestimmung 168. 173
Eisenbeitze-Prüfung 158
Eisenchlorür-Prüfung 159
Eisenchlorid-Reagens 30
Eisen und Verbindungen desselben, Prüfung 155
Eisenvitriol-Prüfung 157
Eiweiss-Prüfung 440
Elementaranalyse, organische 282
Englischroth 251
Essigsäure-Nachweisung 63. 94
—— Bestimmung und Prüfung auf Reinheit 94
—— Reagens 26
—— spez. Gewicht 456
Essigsaure Alaunerde-Prüfung 144
Essigsaures Baryt-Reagens 29
—— Bleioxyd-Reagens 31
—— Eisenoxydul-Prüfung 158
—— Kali-Reagens 28
Essigsaurer Kalk-Prüfung 138

Farbmaterialien 245
Fernambukroth 259
Fette und Oele-Prüfung 303
Feuerwerkersätze 230
Filter 11
Flechtenblaufarbstoffe 247
Flüchtige Oele-Prüfung 319
Fluorcalcium-Prüfung 137
Fluorwasserstoffsäure-Nachweisg. 62

Gallussäure-Nachweisung 64
Garancine-Prüfung 269
Gas und Leuchtgas 325
Gaslampen 6
Gelbe Farben 248. 257
Gelbholzgelb 257
Gerbsäure-Nachweisung 64
—— Bestimmung 433
Gewebe 427
Gewichte und Waagen 14
Glockenmetall 223
Goldoxyd-Nachweisung 48. 213
—— Bestimmung 216
Goldprobiren 213
Goldverbindungen-Prüfung 212
Graphit 253
Graue Farben 263
Grünerde 250
Grüne Farben 250. 260
Grüner Zinnober 250
Grünspahn 181. 249
Guano-Prüfung 440
Guignet's Grün 250. 260
Gummi-Prüfung 438
Gummigutt 249
Gusseisen-Prüfung 155

Seite

Gyps 253
Gypslösung-Reagens 30
Gyps-Prüfung 136

Härte des Wassers 68
Haussenblase 438
—— Prüfung 438
Heitzkraft-Bestimmung der Brennmaterialien 293
Honig 399
Hydraulischer Kalk-Prüfung. 129

Indigblau 247. 256
Indiglösung-Reagens 31
Indigo 276
Indischgelb 249
Jodlösung 42
Jod-Bestimmung 73
—— Nachweisung 61. 73
—— Untersuchung auf Reinheit, Bestimmung 73
Jodkalium-Prüfung 109

Kaffee 423
Kali-Nachweisung 54. 111
—— Bestimmung 118. 124
Kalilösung, spez. Gewicht 456
Kaliumeisencyanür und Cyanid-Prüfung 159
Kaliumeisencyanid-Reagens 30
Kaliumeisencyanür-Reagens 30
Kalkerdeverbindungen-Prüfung 129
Kalk-Nachweisung 54. 139
—— Bestimmung 142
Kalkwasser-Reagens 28
Kanonengut 223
Karmin 251
Kartoffelmehl, s. Stärkmehl
Kartoffelstärke, s. Stärkmehl
Kassler Gelb 248
Kieselsäure-Nachweisung 62
—— Bestimmung 243
Klebmittel-Untersuchung 436
Kleesäure-Nachweisung 63. 93
—— Prüfung auf Reinheit 92
Kleesaures Kali-Prüfung 110
Knochenasche 253
—— Prüfung 137
Knochenkohle-Prüfung 301
Kobalt-Nachweisung 51. 164
—— Bestimmung 176
Kobaltverbindungen-Prüfung 164
Kochsalzlösung, spez. Gewicht 459
Kochsalz-Prüfung 114
Kohlensäure-Nachweisung 59. 89
—— Bestimmung 90
Kohlensaures Ammoniak-Prüfung 115
—— Reagens 29
Kohlensaures Kali, Lösung: spez. Gewicht 457

Seite

Kohlensaures Kali-Reagens 28
—— Natron, Lösung: spez. Gew. 458
—— Kali-Verunreinigungen 160
—— Natron-Prüfung 111
—— Natron-Reagens 29
Kohlenstoff-Bestimmung 283
Krappblumen 269
Krapp-Prüfung 269
Krapproth 259
Krappviolet 261
Kreide 253
Kupferlösung, alkalische 42
Kupferoxyd-Nachweisung 48. 182
—— Bestimmung 203
Kupferverbindungen-Prüfung 178
Kupfervitriol 179

Lacmustinktur 31
Lak-Dye 275
Lakfarben, rothe 252
Lampen 5
Leim 436
—— Prüfung 436
Leinöl 305
Leinwand 427
Leuchtgas-Bestimmung der Leuchtkraft 325
—— spez. Gewicht 337
Leuchtkraft-Bestimmung 325
Löthrohrlampe 2
Löthrohrversuche 2

Maassanalysen, s. Titrirmethode
Magnesia-Nachweisung 54. 139
—— Bestimmung 140
Malerfarben 245
Mandelöl 310
Manganbraun 262
Mangan-Nachweisung 51. 155
—— Bestimmung 176
Manganverbindungen-Prüfung 147
Massicot 249
Mehl 401
Melasse, s. Zucker
Mennige 183
Messing 223
Mettalllegirungen 223
Milch-Untersuchung 416
Mohnöl 305
Molybdäns. Ammoniak-Reagens 31
Molybdänsäure-Nachweisung 63
Murexid 259

Nankinggelb 258
Natrongehalt der Potasche 464
Natron-Nachweisung 54. 114
—— Bestimmung 118. 124
Natronverbindungen-Prüfung 111
Neapelgelb 248

	Seite
Neroliöl	322
Neusilber	225
Nickel - Nachweisung	51. 165
—— Bestimmung	176
Nickelverbindungen - Prüfung	165
Normalalkali	35
Normalflüssigkeiten	33
Normalkleesäure	33
Normalkochsalzlösung	37
Normalsalpetersäure	34
Normalschwefelsäure	35
Normalsilberlösung	37
Oele, Fette - Prüfung	303
Oker	248
Olivenöl	305. 309
Operment	248. 258
Oreide	223
Orseille	247. 278
Packfong	225
Palmöl	313
Papier	427
—— Prüfung desselben	433
Pariserblau	246
Permanentweiss	253
Pewter	226
Phosphor - Nachweisung	60. 77
—— Bestimmung	77
Phosphorsalz - Reagens	23
Phosphorsäure - Nachweisung	60
—— Bestimmung	87
Phosphorsaurer Kalk - Prüfung	137
Phosphorsaures Natron-Prüfung	113
—— Reagens	29
Photometer	325
Pikrinsäure	257 278.
Pipetten	22
Platinchlorid-Reagens	31
Platinoxyd - Nachweisung	48. 215
—— Bestimmung	215
Platinverbindungen	214
Polarimetrische Untersuchungen	388
Potasche - Prüfung	100
Potassimeter von *Pesier*	464
Probirofen	6
Purrée	249
Queens Metall	229
Quecksilberchlorid - Reagens	31
Quecksilber - Nachweisung	47. 189
—— Bestimmung	202
Quecksilberverbindungen - Prüfung	189
Querzitrongelb	257
Reagentien	23
Rinmann's Grün	250
Roggenmehl, s. Stärkmehl	
Roheisen - Prüfung	155
Rohrzucker, s. Zucker	
Rohzucker, s. Zucker	
Rosenöl	322
Rothe Farben	252
Runkelrübenzucker, s. Zucker	
Rüböl	305
Saccharometrische Probe	350
Saftgrün	250
Salmiakgeist, spez. Gew.	464
Salmiak - Prüfung	115
Salpeterlösung, spez. Gewicht	457
Salpetersäure - Nachweisung	60. 82
—— Prüfung auf Reinheit	82
—— Bestimmung	83
Salpeter - Prüfung	103
Salpetersäure - Reagens	25
Salpetersaurer Baryt - Reagens	29
Salpetersaures Eisenoxyd-Prüfung	157
—— Natron - Prüfung	113
—— Kobaltoxydul - Reagens	23
—— Palladiumoxydul - Reagens	31
—— Quecksilberoxydul-Reagens	31
—— Silberoxyd - Reagens	31
Salpetersäure, spez. Gew. der verdünnten	455
Salzsäure, spez. Gew. der verdünnten	454
Säuren - Erkennung	59
—— Bestimmung, acidimetrische	96
Schiesspulver - Untersuchung	229
Schmelzfarben	245
Schnellloth	227
Schnupftabak	426
Schriftmetall	227
Schütgelb	248
Schwarze Farben	253. 263
Schwedisch Grün	180. 249. 260
Schwefelammonium - Reagens	29
Schwefelcalcium - Prüfung	138
Schwefel - Nachweisung	60
—— Prüfung auf Reinheit	72
Schwefelsäure-Nachweisung	59. 80
—— Bestimmung und Prüfung auf Reinheit	79
—— Reagens	25
—— Tabelle des spez. Gew. der verdünnten	453
Schwefelsaures Eisenoxydulammoniak	43
—— Eisenoxyd - Prüfung	157
—— Eisenoxydul - Reagens	30
—— Eisenoxydul - Prüfung	157
Schwefelsaurer Kalk - Prüfung	136
Schwefelsaures Kali - Prüfung	102
—— Kupferoxyd - Reagens	31
—— Natron - Prüfung	113
Schwefelsaure Thonerde-Prüfung	143

Seite
Schwefelwasserstoff-Nachweisg. 60. 78
—— Bestimmung 78
—— Reagens 25
Schweflige Säure-Nachweisung 59
—— Bestimmung 79
Schweineschmalz 319
Schweinfurter Grün 250
Schwerspath 253
Seide 427
Seifenlösung für Härtebestimmung 39
Seife-Prüfung 341
Sesamöl 305
Silber-Nachweisung 47. 48. 191
—— Bestimmung 192
Silberverbindungen-Prüfung 190
Silberschlagloth 225
Smalte 246
Soda-Prüfung 111
—— Reagens 23
Spezifisches Gewicht als Mittel zur Gehaltsbestimmung 444
Spinnfasern 427
Stabeisen-Prüfung 155
Stärkmehl 401
Stärkezucker, s. Zucker
Stahl-Prüfung 155
Stearin 303
Seinöl 323
Stickstoffbestimmung 283. 289
Strontian-Nachweisung 54. 129
—— Bestimmung 142
Strontianverbindungen-Prüfung 129

Tabak 426
Tausendgranfläschchen 444
Thee 422
Thierkohle-Prüfung 301
Thonerde-Nachweisung 51. 146
—— Bestimmung 146
Thran-Prüfung 303. 310
Tiegel 5
Titrirmethode-Begriff 15
Titrir-Apparate 16
Tombak 223
Traubenzucker, s. Zucker
Trichter 11
Twaddle's Aräometer 449
Trocknenapparate 13

Uebermangansaures Kali 40
Ultramarin 246. 256
—— Prüfung 279
Umbra 252
Unterchlorigsaures Natron-Prüfung 114

Seite
Unterchlorige Säure-Nachweisung 61
Unterschweflige Säure-Nachweisung 60
Unterschwefligsaures Natron-Prüfung 113
Uran-Nachweisung 51
—— Bestimmung 177
Uranverbindungen-Prüfung 165

Vergoldung im Feuer u. galvanische 215
Vergoldungsflüssigkeiten 213
Violette Farben 261
Volumanalyse, s. Titrirmethode
Volumeter von *Gay-Lussac* 447

Wachs-Prüfung 303. 311
Wad 252
Wallrath-Prüfung 303. 314
Wasserstoffbestimmung 283
Waugelb 257
Waizenmehl, s. Mehl
Waizenstärke, s. Stärkmehl
Wasser-Untersuchung 64
Wein-Untersuchung 369
Weingeist-Untersuchung 376
Weinsaures Kali-Prüfung 110
—— Kali-Reagens 28
Weinsäure-Nachweisung 63. 93
—— Prüfung auf Reinheit 93
Wismuthoxyd-Nachweisung 48. 186
—— Bestimmung 205
Wismuthverbindungen-Prüfung 186
Wolframsäure-Nachweisung 63. 222
—— Bestimmung 222
Wolframverbindungen-Prüfung 222
Wolle 427

Zeuge, gefärbte 256
Zinnchlorid-Reagens 31
Zinnchlorür-Reagens 30
Zink-Nachweisung 51. 168
—— Bestimmung 171
Zinnverbindungen-Prüfung 168
Zinkweiss 253
Zinnober 251
Zinnoxyd-Nachweisung 48. 209
—— Bestimmung 218
Zinnoxydul-Nachweisung 48. 209
—— Bestimmung 218
Zinnverbindungen-Prüfung 206
Zucker-Untersuchung 385
—— Bestimmung 393. 394
Zündhölzchenmasse 231

Druck von Breitkopf und Härtel in Leipzig.

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Bolley, Pompejus Alexander,

Handbuch der technisch-chemischen Untersuchungen eine Anleitung zur Prü
fung und Werthebestimmung der im gesammten Gewerbswesen oder der
Hauswirthschaft vorkommenden und zur chemischen Untersuchung geeigneten
Natur- und Kunsterzeugnisse

Leipzig 1861

Chem. 39 ib
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10072069-8